ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

UNTER MITWIRKUNG

VON

S. ARRHENIUS IN STOCKHOLM, M. BERTHELOT IN PARIS, J. W. BRÜHL IN HEIDELBERG,
H. LE CHATELIER IN PARIS, C. M. GULDBERG UND P. WAAGE IN CHRISTIANIA,
A. HORSTMANN IN HEIDELBERG, H. LANDOLT IN BERLIN, O. LEHMANN IN KARLSRUHE,
D. MENDELEJEW UND N. MENSCHUTKIN IN ST. PETERSBURG, W. NERNST IN GÖTTINGEN,
L. F. NILSON UND O. PETTERSSON IN STOCKHOLM, L. PFAUNDLER IN GRAZ,
W. RAMSAY IN LONDON, F. M. RAOULT IN GRENOBLE, R. SCHIFF IN MODENA, W. SPRING IN LÜTTICH,
J. THOMSEN IN KOPENHAGEN, T. E. THORPE IN LONDON

SOWIE ANDERER FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

WILH. OSTWALD UND **J. H. VAN'T HOFF**

PROFESSOR A. D. UNIVERS. ZU LEIPZIG — PROFESSOR A. D. UNIVERS. ZU BERLIN.

FÜNFUNDZWANZIGSTER BAND

MIT 76 FIGUREN IM TEXT.

LEIPZIG

VERLAG VON WILHELM ENGELMANN

1898.

Inhalt des fünfundzwanzigsten Bandes.

Heft 1.

Ausgegeben am 4. Februar 1898.

Referate:

Bücherschau:

Heft 2.

Ausgegeben am 25. Februar 1898.

Referate:

Heft 3.

Ausgegeben am 29. März 1898.

Seite

Bücherschau:

üb

lage
Wa

gilt
mis
100
wo

bild
tret
sein

bis
Fäl
rein

---

sop

C_2
son

Experimentaluntersuchung über die Dissociation gelöster Körper in Alkohol-Wassergemischen.

Von

Ernst Cohen[1]).

(Mit 5 Figuren im Text.)

Übersicht der bisherigen Untersuchungen.

Zweck der vorliegenden Arbeit war es, auf experimenteller Grundlage Anhaltspunkte für die Dissociation gelöster Körper in Alkohol-Wassergemischen zu gewinnen.

Fassen wir das Problem in seiner völligen Allgemeinheit auf, so gilt es die Untersuchung von Substanzen, welche gelöst sind in Gemischen von Wasser und Alkohol, deren Alkoholgehalt sich von 0% bis 100% ändert, d. h. es sind demselben auch diejenigen Fälle beizuzählen, wo die Stoffe in reinem Wasser, resp. reinem Alkohol gelöst sind.

Die Fälle, wo es sich um Lösungen in reinem Wasser handelt, bilden ein für sich abgeschlossenes Gebiet, welches hier nur dort betreten werden soll, wo es für unsere ferneren Betrachtungen von Nutzen sein kann.

Die Untersuchungen auf diesem Gebiete sind in den letzten Jahren bis zur Zahllosigkeit gewachsen; weniger bearbeitet sind bis dahin die Fälle, worin es sich um Alkohol-Wassergemische oder Lösungen in reinem Alkohol handelt.

Unsere Übersicht lässt sich nun in zwei Teile trennen:

a. Dissociation in rein alkoholischen Lösungen[2]).

b. Dissociation in Alkohol-Wassergemischen.

---

[1]) Auszug aus einer von der Batavischen Gesellschaft für experimentelle Philosophie zu Rotterdam gekrönten Preisschrift.

[2]) Unter alkoholischen Lösungen verstehen wir ferner immer solche, wo C_2H_5OH das Lösungsmittel ist. Versuche mit Methyl-, Propylalkohol etc. bleiben somit im allgemeinen ausser Betrachtung.

a. Die Dissociation in rein alkoholischen Lösungen.

Über die Leitfähigkeit alkoholischer Lösungen wurden von Fitz Patrick[1]), Vicentini[2]) und vor nicht langer Zeit von Völlmer in seiner Inauguraldissertation[3]) Versuche angestellt.

Nur der Verfasser der letztgenannten Abhandlung stellte sich auf den Standpunkt der neueren Dissociationstheorie, welche zur Zeit der Ausführung der Vicentinischen Versuche noch nicht so allgemein bei den Naturforschern bekannt geworden war, wie es jetzt wohl der Fall ist.

Übrigens haftet diesen Versuchen der Fehler an, dass nicht darauf geachtet worden ist, dem Alkohol die letzten Spuren Wasser zu entziehen. Wir hätten hier also schon mit Messungen an Alkohol-Wassergemischen zu thun, welche indes nicht zu verwenden sind, da ganz genaue Angaben über den Wassergehalt nicht gemacht sind.

So sagt Fitz Patrick in seiner Abhandlung: „The Ethylalcohol was almost absolute, having a specific gravity of '795; it was carefully distilled . . . .“

Nehmen wir als Temperatur der Messung des spezifischen Gewichtes 15° an, so würde sich daraus nach Mendelejeffs Tabellen etwa 99·5 Gew. % Alkohol berechnen.

Wenden wir uns jetzt zu Völlmers Versuchen, so ist in erster Linie darauf hinzuweisen, dass es sich hier um Lösungen in absolutem Alkohol handelt.

Völlmer liess käuflichen absoluten Alkohol während acht Tage auf frisch gebranntem Kalk stehen und distillierte den Alkohol dann durch einen Zinnkühler ab. Das spez. Gewicht bei 18° war 0·7891, während man nach Mendelejeff bei 18° berechnet:

$$d\,\frac{18^0}{4^0} = 0{\cdot}7911$$ [4]).

Dieses stimmt wohl nicht vollkommen überein mit Völlmers Angabe, welcher sich äussert: „welcher Wert nach den Tafeln von Mendelejeff 100% Alkohol entspricht“; jedoch ist dieses von weniger Wichtigkeit, da Völlmer noch ein anderes, gewiss wohl sichereres Krite-

---

[1]) Phil. Mag. (5) **24**, 322 (1887).

[2]) Mem. Acc. Torino **36** (1884).

[3]) Halle 1892.

[4]) $d\,\frac{t^0}{4^0} = 0{\cdot}80625 - 0{\cdot}0008340t - 0{\cdot}00000029t^2$. Siehe Physikalisch-chem. Tabellen von Landolt und Börnstein, S. 223 (1894).

rium für die Reinheit des Alkohols anwendete, nämlich die Leitfähigkeit desselben.

Der verwendete Alkohol besass eine Leitfähigkeit $0{\cdot}11 \times 10^{-10}$ bei 18°.

Zur Bestimmung der Dissociation gelöster Substanzen in absolutem Alkohol benutzte Völlmer die Leitfähigkeitsmethode. Seine Resultate verglich er dann mit denjenigen, welche an denselben Stoffen von Wölfer[1]) auf anderem Wege (Siedepunktserhöhung) erhalten worden waren.

Ehe wir die Ergebnisse Völlmers und Wölfers näher betrachten, wollen wir einiges über die verschiedenen Methoden zur Bestimmung der Dissociation gelöster Substanzen vorausschicken.

In erster Linie können wir fragen: welche Methode eignet sich am meisten zur exakten Bestimmung dieser Dissociation?

Hier liegt schon eine gewisse Schwierigkeit, da bis dahin die nach verschiedenen Methoden gewonnenen Resultate an demselben Stoffe, in nahezu der nämlichen Konzentration untersucht, nicht identisch sind, ohne dass man von einer fehlerhaften Ausführung der betreffenden Versuche reden könnte.

Schon bei den wässerigen Lösungen liegen gewisse Abweichungen vor, während dort die Versuchstechnik gewiss am meisten ausgearbeitet worden ist[2]).

Während nach der Theorie die Resultate, welche die Leitfähigkeitsmethode liefert, identisch sein sollten mit denjenigen der Methode der Gefrierpunktserniedrigung, Siedepunktserhöhung, osmotischen Druckbestimmung, Löslichkeitserniedrigung, Teilungskoëffizienten, Reaktionsgeschwindigkeit u. s. w. findet man gewisse Abweichungen, welche sich nicht immer durch die verschiedenartigen Versuchsbedingungen (Temperatur, Konzentration) erklären lassen.

Je nach der Art der Körper, um welche es sich in einem speziellen Falle handelt, wird die eine oder die andere der genannten Methoden den Vorzug verdienen. So wird z. B. die Methode der Gefrierpunktserniedrigung beim absoluten Alkohol wohl kaum zur Verwendung kommen.

Betrachtet man die Ergebnisse von Völlmer im Zusammenhang mit denjenigen Wölfers, so zeigt uns die folgende Tabelle, dass auch

[1]) Inaugural-Dissertation. Halle 1894.

[2]) Bei Arrhenius' Versuchen an wässerigen Lösungen besteht zwischen den Resultaten der Gefrierpunkts-, resp. Leitfähigkeitsmethode bei den weniger stark dissociierten Salzen ein Unterschied von 35—56%.

hier die Leitfähigkeitsmethode einen anderen Wert für die Dissociation der betreffenden Stoffe in alkoholischer Lösung ergiebt als die Siedepunktsmethode.

Die berechneten Werte von α beziehen sich auf nahezu dieselben Konzentrationen. Wohl ist es wichtig, daran zu erinnern, dass die Bestimmung der Leitfähigkeiten bei 18°, die Siedepunktsbestimmungen bei etwa 78° ausgeführt sind. Eine gewisse Abweichung ist von vornherein zu erwarten.

Salz	% Gehalt	α (Siedepunkt)	α (Leitfähigkeit)
$LiCl$	0·9	0·35	0·32
$KC_2H_3O_2$	1·07	0·18	0·27
KJ	0·78	0·29	0·49
$AgNO_3$	0·533	0·65	0·38
NaJ	2·14	0·27	0·45
NaJ	0·68	0·51	0·56
$NaC_2H_3O_2$	0·97	0·01	0·24

Wölfer macht auf Seite 29 seiner Arbeit die Bemerkung, dass man von vornherein erwarten sollte, dass die aus der Siedepunktserhöhung berechneten Werte für die Dissociation grösser wären als die aus der Leitfähigkeit.

Die Tabelle ergiebt das Gegenteil: ich möchte hierzu erwähnen, dass Wölfers Bemerkung unrichtig ist. Er begründet seinen Ausspruch darauf, dass nach Arrhenius' Untersuchungen[1]) die Leitfähigkeit elektrolytischer Lösungen mit der Temperatur fast ausnahmslos zunimmt, und das Gleiche müsste also mit der Dissociation stattfinden.

Demnach müssten bei 78° höhere Dissociationswerte gefunden werden als bei 18°. Wölfer vergisst indes, dass die Dissociation gleich dem Verhältnis zwischen der Leitfähigkeit (bei einer bestimmten Temperatur) und der Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung (bei derselben Temperatur) ist. Sehr oft nimmt dann auch die Dissociation bei steigender Temperatur ab, und demnach sind Werte, wie sie die Tabelle giebt, in dieser Richtung nicht unerwartet zu nennen.

Welche sind nun die allgemeinen Ergebnisse der Untersuchungen über die Dissociation in äthylalkoholischer Lösung?

Raoults Beobachtungen[2]) hatten ergeben, dass Salze in alkoholischer Lösung nicht dissociiert sind.

Das Faktum, dass derartige Lösungen eine nicht unbeträchtliche elektrische Leitfähigkeit besitzen, weist indes darauf hin, dass eine

[1]) Siehe auch z. B. Krannhals: Diese Zeitschr. 5, 250.

[2]) Compt. rend. 107, 442; Ann. de chim. et phys. 6, 346 (1890).

gewisse Dissociation vorhanden sein muss. Raoults Beobachtungen müssen also fehlerhaft sein, wie dies sich dann auch aus Wölfers Messungen aufs deutlichste ergiebt.

Die Erscheinungen sind im grossen und ganzen denjenigen, welche bei wässerigen Lösungen auftreten, vollkommen an die Seite zu stellen.

Die molekularen Leitfähigkeiten in Äthylalkohol wachsen mit abnehmendem Lösungsgehalt. In den meisten bis dahin untersuchten Fällen ($CaCl_2$ und $(Ca(NO_3)_2$ bilden eine Ausnahme) nähern die molekularen Leitfähigkeiten sich einem Grenzwerte. Die Grenzwerte ergeben sich aus den entsprechenden Werten bei Wasser durch Multiplikation mit einem (nahezu) konstanten Faktor (0·34), wie folgende Tabelle zeigt:

Salz	μ_∞ in Wasser	μ_∞ in Alkohol	Verhältnis
$KC_2H_3O_2$	94·0	30·9	0·33
KJ	121·6	46·0	0·37
$LiCl$	96·0	32·1	0·33
$AgNO_3$	109·0	35·4	0·32
$NaCl$	103·0	35·9	0·35

Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass Kawalki[1]) gefunden hat, dass die Diffusionskonstanten einer grossen Anzahl Elektrolyte in C_2H_5OH 0·34 mal so gross sind als in Wasser; diese Thatsache korrespondiert völlig mit Völlmers Versuchen.

Auch die Überführungszahlen in Alkohol und Wasser sollen nach obigem nicht wesentlich verschieden sein; dieselben sind von Campetti[2]) bestimmt worden und zwar:

	In Wasser	In C_2H_5OH
$LiCl$	0·705	0·71
$AgNO_3$	0·518	0·51

In dieser Tabelle geben die Zahlen die Werte der Überführung des Anions an.

Das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz lässt sich auf äthylalkoholische Lösungen nicht anwenden[3]).

Bekanntlich müsste der Wert

$$K = \frac{\left(\frac{\mu_v}{\mu_\infty}\right)^2}{V\left(1 - \frac{\mu_v}{\mu_\infty}\right)}$$

für beliebige Werte von V konstant sein.

---

[1]) Wied. Ann. **52**, 300. [2]) Nuovo Cimento (3) **35**, 225.

[3]) Auch methylalkoholische Lösungen fügen sich diesem Gesetze nicht. Indes soll es nach Wildermann bei der Trichloressigsäure in alkoholischer Lösung gelten.

Nun findet man nach Völlmers Bestimmungen (Leitfähigkeit):

Kaliumacetat			Chlorlithium			Jodnatrium		
V	α	$100K$	V	α	$100K$	V	α	$100K$
11·4	0·264	0·83	5·9	0·328	2·70	8·7	0·474	4·92
113	0·549	0·59	60·5	0·621	1·68	27·4	0·580	2.92
1120	0·862	0·48	605	0·858	0·86	280	0·805	1·19
3520	0·934	0·36	1912	0·934	0·69	2800	0·934	0·47

nach Wölfers Bestimmungen (Siedepunktserhöhung).

Kaliumacetat			Chlorlithium			Jodnatrium		
V	α	$100K$	V	α	$100K$	V	α	$100K$
6·0	0·077	0·11	2·6	0·178	1·5	9·1	0·289	1·3
6·9	0·100	0·16	3·0	0·205	1·8	10·4	0·317	1·4
8·0	0·126	0·22	3·5	0·240	2·2	12·2	0·353	1·6
9·7	0·160	0·31	4·2	0·277	2·5	14·7	0·391	1·7
12·2	0·195	0·39	5·3	0·325	2·9	18·4	0·438	1·8
16·2	0·249	0·50	7·0	0·381	3·4	24·6	0·495	1·9
24·4	0·324	0·64	10·6	0·472	4·0	37·0	0·574	2·1
48·4	0·441	0·71	21·1	0·600	4·3	74·0	0·718	2·4

Bei den Leitfähigkeitsversuchen somit ein Abfallen der Dissociationskonstante mit zunehmender Verdünnung, bei den Siedepunktsversuchen dagegen eine Zunahme.

Dieses Faktum sowohl wie die oben erwähnte Thatsache, dass man aus den Siedepunktsversuchen geringere Werte für die Dissociation findet als aus denjenigen nach der Leitfähigkeitsmethode, führt Wölfer zu dem Schluss, dass in alkoholischen Lösungen die inaktiven Moleküle (welche sich an der Leitung des elektrischen Stromes nicht beteiligen) sich zu Komplexen vereinigen. Diese Vereinigung wird den osmotischen Druck der Lösung herabsetzen, und würde damit eine geringere Dissociation (nach der Siedepunktsmethode) erklären.

Nur bei sehr verdünnten Lösungen könnte man den Wert der Dissociation aus Siedepunktsversuchen herleiten.

Dass wässerige Lösungen von Neutralsalzen, Säuren und Basen, welche stark dissociiert sind, sich der Formel $K = \frac{\alpha^2}{V(1-\alpha)}$ nicht fügen, worin $\alpha = \frac{\mu_v}{\mu_\infty}$ den Dissociationsgrad der betreffenden gelösten Substanz vorstellt, ist seit längerer Zeit bekannt. Nernst sagt hierüber in seiner theoretischen Chemie, Seite 401: „es ist dies zum Teil vielleicht darauf zurückzuführen, dass die Bestimmung von $1 - \alpha = \frac{\mu_\infty - \mu_v}{\mu_\infty}$ wegen der geringen Verschiedenheit von μ_∞ und μ_v grosser Unsicherheit ausgesetzt ist; wahrscheinlich ist hier aus noch unbekannten Gründen das

elektrische Leitungsvermögen kein ganz genaues Mass für den Dissociationsgrad."

Den ersten Teil des Nernstschen Ausspruchs kann man gewiss nicht auf die alkoholischen Lösungen übertragen. Es besteht dort bei den Neutralsalzen ein sehr deutlicher (messbarer) Unterschied zwischen μ_∞ und μ_v. Folgende Tabelle für *IK* belegt dieses (bei 18°).

V	μ
26·96	22·47
269·61	32·25
2696·1	43·12
8525	45·2
27412	45·8

$$\mu_\infty = 46.$$

Wenn man hier also keinen Anschluss an das Verdünnungsgesetz findet, so bliebe höchstens die zweite Annahme Nernsts, dass aus noch unbekannten Gründen das elektrische Leitungsvermögen hier kein ganz genaues Mass für den Dissociationsgrad wäre, bestehen.

Nun liegen aber zur Zeit noch keine Untersuchungen vor, welche uns in dieser Richtung weiter bringen können.

Jedenfalls wären hier die Bemerkungen von Rudolphi[1]), van't Hoff[2]), Kohlrausch[3]) zu nennen, welche versucht haben, die Formel, welche das Verdünnungsgesetz zum Ausdruck bringen soll, für stark dissociierte Stoffe den Beobachtungen anzupassen.

Rudolphi ersetzt in dem Ostwaldschen Ausdruck V durch $\sqrt{V}$ also:

$$K = \frac{\left(\frac{\mu_v}{\mu_\infty}\right)^2}{\left(1 - \frac{\mu_v}{\mu_\infty}\right)\sqrt{V}}.$$

Van't Hoff weist darauf hin, dass $\frac{\mu_v}{V\mu_\infty}$ die Konzentration der Ionen vorstellt (C_i) und $\frac{1 - \frac{\mu_v}{\mu_\infty}}{V}$ die Konzentration des unzersetzten Salzes (C_s).

Ostwalds Formel wird also:

$$\frac{C_i^2}{C_s} = \text{konst.}$$

Schreibt man statt Rudolphis Ausdruck:

---

1) Diese Zeitschr. 17, 385. 2) Diese Zeitschr. 18, 300.
3) Diese Zeitschr. 18, 662.

$$K = \frac{\left(\frac{\mu_v}{\mu_\infty}\right)^{3/2}}{\left(1 - \frac{\mu_v}{\mu_\infty}\right)\sqrt{V}} = \sqrt{\frac{\left(\frac{\mu_v}{\mu_\infty}\right)^3}{\left(1 - \frac{\mu_v}{\mu_\infty}\right)^2 V}},$$

so ergiebt sich:

$$\frac{C_i^3}{C_s^2} = \text{konst.}$$

Dieser Ausdruck schliesst sich in vielen Fällen noch besser bei den gefundenen K-Werten an als derjenige Rudolphis, wie dieses aus den Tabellen am angegebenen Orte zu ersehen ist.

Kohlrausch machte darauf aufmerksam, dass obige Form von van't Hoff sich übersichtlicher darstellen lässt, wenn man sie schreibt:

$$\frac{C_i}{C_s} = \frac{K}{C_s^{1/3}}$$

und dazu bemerkt, dass $C^{-1/3}$ den mittleren Abstand(r) der Moleküle darstellt. So findet man:

$$\frac{C_i}{C_s} = k r_s.$$

Welchen Wert diese verschiedenen Gleichungen haben ist vorläufig nicht zu sagen; denselben schon jetzt eine physikalische Bedeutung beizulegen, ist nicht möglich.

Jedenfalls dürfte es interessant sein zu untersuchen, ob vielleicht, wo die einfache Ostwaldsche Formel auch bei äthylalkoholischen Lösungen versagt hat, die Rudolphische, resp. van't Hoffsche Form sich besser bei den Versuchsergebnissen anschliesst. Ich habe die betreffende Rechnung durchgeführt und gebe das Resultat hier. Ich bemerke, dass die Umrechnung geschehen kann durch Multiplikation der Werte von K, welche Ostwalds Formel liefert, mit dem Faktor $\sqrt{V}$. Es ist ja nach Ostwald:

$$K_0 = \frac{\alpha^2}{V(1-\alpha)},$$

nach Rudolphi:

$$K_R = \frac{\alpha^2}{\sqrt{V}(1-\alpha)},$$

somit:

$$\frac{K_R}{K_0} = \frac{\frac{\alpha^2}{\sqrt{V}(1-\alpha)}}{\frac{\alpha^2}{V(1-\alpha)}} = \sqrt{V}.$$

Kaliumacetat.

v	μ	$100 Kr$	$100 Ko$
11·4	8·28	0·82	0·242
113	17·18	0·59	0·055
1120	27·0	0·47	0·014
3520	29·2	0·36	0·006
∞	31·3	—	—

Rudolphis Formel versagt auch hier gänzlich.

Die Studien von Hartwig[1]) und Kablukoff[2]) beschäftigten sich nur mit ziemlich konzentrierten Lösungen. Ausserdem erhält man aber bei näherer Betrachtung von Kablukoffs Zahlen den Eindruck, dass die Resultate seiner Arbeit nur qualitative sind.

b. Die Dissociation in Alkohol-Wassergemischen.

Vom Standpunkte der Dissociationstheorie in verdünnten Lösungen fehlt hier jegliche Untersuchung.

Wohl liegt eine grössere Anzahl teilweise sehr sorgfältig ausgeführter Leitfähigkeitsbestimmungen in diesen Gemischen vor, jedoch beinahe alle beschäftigen sich nur mit konzentrierten Lösungen.

Ich nenne hier nur die Arbeiten von Lenz[3]), Stephan[4]), Kerler[5]) und Schall[6]). Lenzs sorgfältige Arbeit geht nur auf Konzentrationen von etwa $^1/_8$ Grammmolekel gelöster Substanz pro Liter hinab.

Später wird es nötig sein, auf einige Ergebnisse dieser Autoren näher einzugehen. Vorderhand interessieren uns am meisten die Arbeiten von Arrhenius[7]) und Wakeman[8]).

Arrhenius beschäftigte sich hauptsächlich mit dem Einfluss, den kleine Zusätze eines Nichtleiters auf die Leitfähigkeit in Wasser gelöster Substanzen ausüben.

Wo er als Nichtleiter Äthylalkohol anwendet, berührt er damit unser Thema.

Im allgemeinen gilt für Zusätze von x Volumprozenten Nichtleiter folgender Ausdruck:

---

[1]) Wied. Ann. **33**, 58 (1888); **43**, 839 (1891); Programm der königl. Kreisrealschule von Nürnberg 1886.

[2]) Diese Zeitschr. **4**, 429.

[3]) Mem. de l'Acad. de St. Pétersbourg (7) **30** (1882).

[4]) Wied. Ann. **17**, 673 (1882).

[5]) Inaugural-Dissertation. Erlangen 1884.

[6]) Diese Zeitschr. **14**, 701.

[7]) Diese Zeitschr. **9**, 487.

[8]) Diese Zeitschr. **11**, 49.

$$l = l_0 \left(1 - a\,x + \frac{a^2}{4}\,x^2\right) = l_0 \left(1 - \frac{a}{2}\,x\right)^2,$$

worin l_0 die Leitfähigkeit der wässerigen Lösung, l diejenige der x Volumprozente des Nichtleiters haltenden Lösung bedeutet; a ist ein empirischer Koëffizient.

Nur wenn x nicht zu gross genommen wird (etwa 10), d. h. wenn man Alkohol von nicht mehr als 10 Volumprozenten benutzt, behält obige Form ihre Gültigkeit.

Mit Hinsicht auf unsere späteren experimentellen Ergebnisse betonen wir hier den folgenden Schluss, zu welchem Arrhenius kommt:

„Die Leitfähigkeit wird immer durch Zusatz von Nichtleitern vermindert, ebenso wie die Fluidität.“

Inwiefern die oben gegebene Formel sich den Versuchen anpasst, kann folgende Tabelle (für Äthylalkohol als zugesetzten Nichtleiter) belegen:

Leiter $^1/_{200}$-norm. $NaCl$

	$\frac{l}{l_0}$ beobachtet	$\frac{l}{l_0}$ berechnet
2·5% C_2H_5OH	0·946	0·943
5 „	0·883	0·886
10 „	0·779	(0·779)
20 „	0·605	0·586

Wakeman untersuchte die Dissociation einiger organischer Säuren in Alkoholwassergemischen, welche von 0—50 Volum % Alkohol[1] enthielten.

Bei dem Versuch, die Ostwaldsche Formel anzuwenden, ergab sich, dass die Affinitätskonstante bei allen Säuren mit zunehmender Verdünnung abnahm; man beachte, dass dasselbe in rein alkoholischen Lösungen nach Völlmers Versuchen stattfindet (siehe S. 6).

Als Wakeman nun auch die Inversionsgeschwindigkeit des Rohrzuckers durch verschiedene Säuren in alkoholisch-wässeriger Lösung untersuchte, liess sich auch hier keine bestimmte Beziehung zwischen dem Einfluss des Alkohols auf die Leitfähigkeit und der Reaktionsgeschwindigkeit finden.

Ich habe noch untersucht, ob sich vielleicht die Rudolphische Formel für die Affinitätskonstante besser bei den Wakemanschen Versuchen anschliesst. Es ergiebt sich hier dasselbe negative Resultat, wie bei den rein alkoholischen Lösungen (vergl. Seite 9).

Überblicken wir die oben kurz zusammengefasste Sachlage, so ist bis dahin von dem Auffinden irgend welcher Gesetzmässigkeit auf diesem Gebiete nicht die Rede.

Arrhenius' Formel ist eine Interpolationsformel, welche die Übersicht in manchen Fällen erleichtert, indes keine Einsicht gewährt in den Thatbestand. Man beachte ausserdem, dass sie nur (worauf Arrhenius ja selbst hinweist) für Gemische gilt, welche geringe Mengen Alkohol enthalten.

Die obige Zusammenstellung der bisherigen Untersuchungen auf diesem Gebiete, dem Bedürfnis des Verfassers entsprungen, sich zu orientieren, kann nun weiter dazu dienen, den Plan des experimentellen Teils zu begründen.

Experimenteller Teil.

1. Plan der Untersuchung.

Vorliegende Arbeit soll gelten als eine Orientierung auf diesem Gebiet, welches systematisch noch nicht bearbeitet worden ist.

Allgemein geltende Ergebnisse können natürlich erst dann erwartet werden, wenn die Zahl der untersuchten Substanzen eine namhafte ist

Wie sich weiterhin zeigen wird, waren auf diesem Gebiet erst viele neue Erfahrungen zu sammeln, ehe an definitive Messungen gedacht werden konnte; es nahmen dann auch die Voruntersuchungen mehr als ein halbes Jahr in Anspruch.

Ich teile im folgenden erstens meine Versuchsmethode mit, welche auch bei der Fortführung der Untersuchung benutzt wird, sodann die Resultate, welche ich erhalten habe.

Lenz hat in seiner Arbeit in den Annalen der Petersburger Akademie der Wissenschaften dem Jodkalium viel Zeit gewidmet. Die verdünnteste Lösung, welche er untersucht hat, enthielt $^1/_8$ Mol. KI pro Liter; die konzentrierteste $^1/_2$ Mol., während der Prozentgehalt seiner Lösungen an Alkohol zwischen 0 und 70 Volumprozenten schwankte.

In erster Linie war es mein Zweck Lenz' Arbeit auf sehr verdünnte Lösungen zu erweitern; diese besitzen ja, mit Hinsicht auf Fragen die Dissociation betreffend, spezielles Interesse.

I. Die verwendeten Materialien.

Auf die Reindarstellung der bei der Untersuchung benutzten Salze (KJ, KCl, $C_2H_3O_2Na$) wurde grosse Sorgfalt verwendet; sodann wurden

dieselben qualitativ und quantitativ näher untersucht[1]). Zur Raumersparnis gehe ich an diesem Ort nur auf die Herstellung des zu den Messungen verwendeten Äthylalkohols und Wassers näher ein.

a. Der Äthylalkohol.

Als Ausgangsmaterial diente mir reinster käuflicher 95 Gew.-prozentiger Äthylalkohol. Derselbe wurde in einer 15 Liter-Flasche mit ungelöschtem Kalk zusammengebracht, so dass ihm ein grosser Teil seines Wassers entzogen wurde.

Um nun vollkommen absoluten Alkohol darzustellen, destillierte ich die so erhaltene Flüssigkeit 4—5mal über ungelöschtem Kalk. Der hierzu benutzte Destillierapparat (von van Deventer), den ich sehr empfehlen kann, wurde folgendermassen zusammengestellt (siehe Fig. 1).

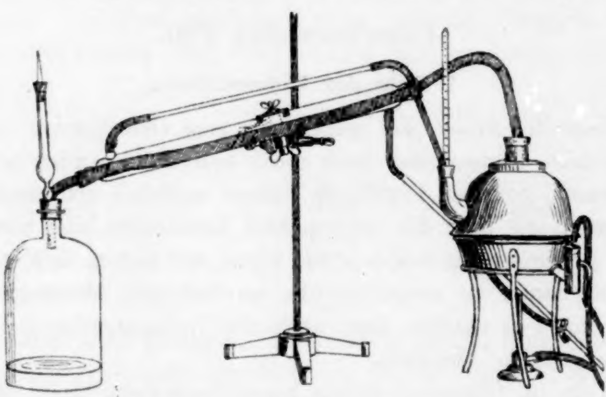


Fig. 1.

Ein von innen schwer verzinnter Wasserkessel wurde von oben durch einen zinnernen angelöteten Aufsatz derart verengt, dass derselbe von einem durchbohrten Kork abgeschlossen werden konnte.

Durch die Bohrung des Korkes steckte ich ein ebenfalls von innen verzinntes Wasserleitungsrohr von etwa $^1/_2$ cm Diameter.

Dieses Rohr war von einem weiten Liebigschen Kühlrohr umgeben, welcher von Wasserleitungswasser durchflossen wurde. Das Ende des verzinnten Rohres *R* steckte durch einen Kork, welcher die Flasche, in welcher der absolute Alkohol aufgefangen und bewahrt werden sollte, abschloss. Dieser Kork besass eine zweite Bohrung, durch welche ein Röhrchen mit P_2O_5 ging. Grosse Bausche Brunnscher Watte vermieden das Einfallen des P_2O_5 in die Vorratsflasche[2]).

[1]) Siehe die Orginalarbeit, Seite 15—18.

[2]) Siehe über die Vorbehandlung derselben das Kapitel: die Lösungen S. 14.

In das seitliche Rohr des Kessels setzte ich ein Thermometer ein. Der Kessel wurde mit ungelöschtem Kalk beschickt, der Alkohol eingegossen und nun destillierte man auf einem Wasserbade ab, benutzte indes stets nur den mittleren Teil des Destillats.

Da ich meine verschiedenen alkoholischen Lösungen, wie später erörtert werden wird, stets aus absolutem Alkohol darstellte, wurden ziemlich grosse Mengen desselben erfordert, und ist eine Destillationsvorrichtung, wie die hier beschriebene, welche in sechs Stunden etwa zwei Liter absoluten Alkohol liefert, von grossem Nutzen.

Das eine Mal untersuchte ich den Alkohol auf seine Wasserfreiheit durch Bestimmung des spezifischen Gewichts, ein anderes Mal durch Feststellung seiner Leitfähigkeit. Bekanntlich erhöhen geringe Spuren Wassers dieselbe um ein beträchtliches.

Mein in dieser Weise hergestellter Alkohol besass bei 0° das spez. Gewicht 0·8063, bei 18° die Leitfähigkeit $1{\cdot}5 \times 10^{-11}$.

Dem Aufbewahrungsgefäss war ein gut schliessender, mit Siegellack verkitteter Kork aufgesetzt (Fig. 2). Derselbe war doppelt durchbohrt. Durch die eine Bohrung ging ein Glasrohr, welches dicht unter dem Korke endete und zu 2 Trockenapparaten, *b* und *a*, führte, welche mit Natronkalk, resp. Phosphorpentoxyd beschickt waren. Durch die zweite Bohrung des Korkes ging ein Rohr bis auf den Boden der Flasche hinab. Dieses Rohr endete in der kleinen weiten Röhre *r*, welche durch einen Kork mit doppelter Bohrung geschlossen war. Die umgebogene Röhre *i* ging bis auf den Boden von *r*.

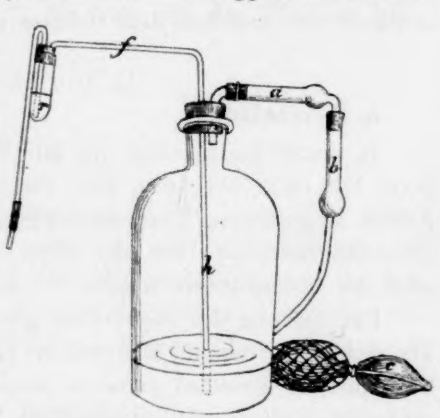


Fig. 2.

Beim Abzapfen des Alkohols (mittels des Gebläses *c*) blieb stets eine gewisse Menge Alkohol in *r* stehen, welche die aus *i* zurücksteigende Luft trocknete und somit den Alkohol in der Vorratsflasche vor Feuchtwerden schützte. Diesé geringe Menge Alkohol wurde bei erneutem Abzapfen natürlicherweise stets fortgegossen.

b. Das Wasser.

Es wurde Wasser (45 Liter) aus der städtischen Wasserleitung unter Zusatz von etwa 5 g glacialer Phosphorsäure in einem grossen,

von innen verzinnten Kessel destilliert. Das Abkühlungs(Schlangen)-Rohr war ebenfalls verzinnt. Nur der mittlere Teil des Destillats wurde benutzt. Meine Versuchsmethode forderte grosse Mengen Wasser zum Abspülen der Elektroden (siehe weiter unten), so dass etwa jede drei Tage aufs neue destilliert wurde. Die Leitfähigkeit war stets geringer als $0{\cdot}24 \times 10^{-6}$ (bei 18°).

Manchmal leitete ich über Nacht (nach Kohlrauschs Vorgang) Luft durch, welche in einer 1 m langen Schicht von Natronkalk Kohlensäure frei gemacht worden war. Bekanntlich verbessert diese Manipulation das Wasser bedeutend, wie ich dann auch stets zu beobachten Gelegenheit hatte.

Die Flasche, in welcher das Wasser aufbewahrt wurde, hatte seit etwa zehn Jahren für den nämlichen Zweck gedient und war dadurch ganz ausgelaugt. Das Wasser änderte seine Leitfähigkeit (auch nach wochenlangem Stehen) nicht.

Durch ein Gebläse (ähnlich wie bei der Aufbewahrungsflasche des Alkohols) konnte das Wasser ausgetrieben werden. Ein Rohr mit Natronkalk war zwischen dem Gebläse und der Flasche eingeschaltet.

II. Die Lösungen.

a. Herstellung.

In erster Linie stellte ich mir Messkolben her, welche bei 15·0° 1000, 800, 600, 500, 400, 250, 200, 100 ccm fassten. Alle in dieser Arbeit ausgeführten Temperaturmessungen sind ausgeführt mit einem Normalthermometer, von der Phys. Techn. Reichsanstalt kontrolliert, oder mit Instrumenten, welche mit demselben verglichen waren.

Die Aichung der Messkolben geschah in der Weise, dass in einem Thermostaten, dessen Temperatur (15·0°) mittels eines elektrischen Gasregulators konstant gehalten wurde, der betreffende vorher genau gewogene Kolben, mit destilliertem Wasser gefüllt, eingesetzt wurde. Der Kolben stand dabei nicht direkt auf dem Boden des Thermostaten (eines kupfernen Cylinders von etwa 25 Liter Inhalt), sondern auf einem falschen Boden, welcher in den Thermostaten eingehängt worden war.

Nach etwa ³/₄ Stunden hatte das Wasser in dem Kolben die erwünschte Temperatur angenommen. Sodann wurde aus einer Tropfflasche bis zu einer vorläufig ermittelten Marke eingefüllt und gewogen. Dieses Verfahren wurde wiederholt, bis der genaue Stand der Flüssigkeit im stark verengten Halse des Kolbens ermittelt war. Sodann wurde noch ein Kontrollversuch ausgeführt.

Auch stellte ich mir zwei Pipetten her zur Ausführung der Verdünnungen, von welchen späterhin die Rede sein wird. Die eine dieser Pipetten fasste (bei gewisser Temperatur) bei Auslauf soviel wie die andere (bei der nämlichen Temperatur) beim Aufsaugen bis zu einer bestimmten Marke, wenn sie vorher ausgeblasen worden war.

Bezeichnen wir die Pipette, welche auf Ausfluss geaicht war, mit dem Namen Wasserpipette, die andere mit dem Namen Lösungspipette, so wurde gefunden:

Gewicht des Wassers in der Wasserpipette	9·9960 g
Wiederholung nach acht Tagen	9·9950
Gewicht des Wassers in der Lösungspipette	9·9988
Wiederholung nach acht Tagen	9·9980

Der Inhalt der Pipetten, in der beschriebenen Weise benutzt, ist demnach als völlig gleich anzusehen.

Zur nähern Kontrolle wurde später die molekulare Leitfähigkeit einer $^1/_{512}$-norm. KJ-Lösung (in 80 Vol. $^0/_0$ Alkohol) bestimmt, welche einmal durch direkte Abwägung, sodann aber durch Verdünnung einer $^1/_{64}$-norm. KJ-Lösung (in 80 Vol. $^0/_0$ Alkohol) mit den Pipetten hergestellt worden war.

Ich fand:

	μ
a. Bei direkter Wägung	34·1
b. Bei Verdünnung mit den Pipetten	34·1

somit eine völlige Übereinstimmung.

Grosses Gewicht war natürlicherweise darauf zu legen, dass sämtliche Glasgefässe, mit welchen die später zu messenden Lösungen in Berührung kamen, denselben auch nicht die geringste Spur löslicher Substanz abgeben konnten. Darum wurden alle Kolben, Flaschen, auch die Tropfflaschen, welche zur Anfüllung der Kolben dienten, aufs sorgfältigste ausgedampft.

Als Ausgangsmaterial bei der Herstellung der verschiedenen benutzten Alkoholwassergemische diente stets der völlig absolute Alkohol. Durch Einsetzen der betreffenden Masskolben in den Thermostaten (15.0°) lassen sich die Gemische in bequemer und genauer Weise bereiten[1]), während man durch dieses Verfahren der umständlichen Bestimmungen des spezifischen Gewichts überhoben wird.

Die Herstellung der Lösungen der betreffenden Salze in Wasser, resp. Alkoholwassergemischen, fand in derselben Weise statt. Stets wurden die Lösungen bei genau 15·0° hergestellt und waren somit direkt völlig vergleichbar.

---

[1]) Siehe Näheres in der Originalarbeit S. 20—22.

Die Wägungen wurden auf einer kurzarmigen Wage von Beckers Sons in Rotterdam (bis auf 0·1 Milligramm) ausgeführt.

Wo es sich hier auch um die Herstellung von Lösungen in absolutem Alkohol handelte, waren besondere Massregeln zu treffen. Da nämlich die meisten Substanzen, mit welchen gearbeitet wurde, im absoluten Alkohol schwerlöslich sind, hält es schwer, dieselben quantitativ aus einem gewöhnlichen Wägeröhrchen mit absolutem Alkohol in den Messkolben zu spülen. Übrigens würde bei dieser Operation der Alkohol leicht feucht werden. Ich stellte mir deshalb ein Wägeröhrchen von folgender Form her (s. Fig. 3).



Fig. 3.

Dasselbe hat die Form eines kleinen Trichters, an beiden Enden *a*, *b* ist es von Glasstopfen abgeschlossen. Das Rohr wird in horizontaler Lage auf die Wage gebracht und stets in dieser Lage erhalten. Das abzuwägende Salz liegt dann etwa bei *c*.

Ist das Wägen beendet, so bringt man es (stets in horizontaler Lage) an den Messkolben heran, lüftet den Stopfen *b*, setzt den verjüngten Teil vorsichtig in den Hals des Kolbens, wobei der grösste Teil des Salzes schon in den Kolben hinabfällt, öffnet den Stopfen *a*, und spült nun alles mit absolutem Alkohol schnell hinunter.

b. Aufbewahrung der Lösungen.

Die Lösungen wurden stets so bald wie möglich nach ihrer Darstellung verdünnt und gemessen. Wo Aufbewahrung nötig war, geschah dieses stets in vorher sorgfältig ausgedampften Flaschen.

III. Die Widerstandsbestimmung.

Ich arbeitete nach der Methode von Fr. Kohlrausch mit Wechselstrom und Telephon. Da es sich bei Lösungen, wie die hier untersuchten, um sehr beträchtliche Widerstände handelt, so treten die Schwierigkeiten, welche bei rein wässerigen Lösungen erst bei sehr starken Verdünnungen eintreten, schon bei ziemlich grossen Konzentrationen hervor. Durch eine Reihe von Vorversuchen ermittelte ich, inwiefern es möglich wäre, diese Schwierigkeiten zu heben. Bei der Besprechung des definitiven Arbeitsschemas werden dieselben näher erörtert werden.

a. Die benutzten Widerstände.

Bekanntlich ist die Ostwaldsche Anordnung[1]) der Methode von Kohlrausch nur anwendbar, solange es sich um Widerstände handelt, welche nicht weit über 1000 Ohm gehen. Die gewöhnlichen, im Handel vorrätigen, Präzisionsrheostaten liefern oberhalb dieses Widerstandes kein scharfes Tonminimum mehr im Telephon, selbst dann nicht, wenn man übrigens die nötigen Vorsichtsmassregeln nimmt (vergl. den Abschnitt „der Thermostat", Seite 20), und dieses ist ja zur Ausführung genauer Messungen unbedingt notwendig.

Bekanntlich hat Wien[2]) gezeigt, dass die Kapazität der Drahtrollen in dem Einstellungsfehler mit dem Widerstande multipliziert vorkommt. Da die Kapazität selbst, ceteris paribus, der Drahtlänge proportional ist, und bei bifilarer Wicklung den grössten Betrag erreicht, so kann man hieraus schliessen, dass dieser Fehler mit wachsendem Widerstand der bifilaren Rheostatenrollen immer wachsen muss, also grosse Rollen vollständig unbrauchbar werden.

Soweit mir bekannt, könnte man sich helfen durch Benutzung von Graphit-Widerständen (auf Milchglasplatten gezogene Graphitlinien), wie es z. B. Völlmer[3]) und Wildermann[4]) gethan haben. Völlmer findet indes bei diesen Widerständen ziemlich beträchtliche zeitliche Schwankungen, welche es unbedingt notwendig machen, die benutzten Widerstände nach jeder Messung zu kontrollieren. Verbessert wird das Tonminimum, wenn man statt einer grossen Rolle eine Anzahl kleinerer benutzt, welche zusammen denselben Widerstand wie die grosse haben; jedoch bekam ich in dieser Weise bei grossen Widerständen niemals ein scharfes Minimum.

Chaperon[5]) hat zur Umgehung des genannten Übelstandes eine neue Wickelungsart der Rheostaten vorgeschlagen; die Rollen werden unifilar gewickelt, aber nach jeder Lage wird die Richtung des Wickelns umgekehrt. Die grosse Kapazität wird in dieser Weise beseitigt, während die Induktionslosigkeit bestehen bleibt.

Da diese Chaperonschen Rheostaten leider noch nicht im Handel vorrätig sind, so liess ich mir von der Firma Hartmann & Braun in Bockenheim-Frankfurt einen Präzisionsrheostaten in dieser Weise anfertigen. Alle Widerstände von 100 Ohm an, waren nach Chaperon gewickelt.

[1]) Diese Zeitschr. **2**, 562 (1888). [2]) Wied. Ann. **47**, 627 (1892).
[3]) Inaugural-Dissertation Halle 1892; Wied. Ann. **52**, 328 (1894).
[4]) Diese Zeitschr. **14**, 231 (1894). [5]) Compt. rend. **108**, 799 (1894).

Das mir gelieferte Instrument zeigte bei näherer Kontrolle nur Fehler, welche in den ungünstigsten Fällen unterhalb $^1/_2$ $^0/_{00}$ blieben (die relativen Fehler waren noch weit geringer) und lieferte selbst, wo es Widerstände von 200·000 Ohm galt, ein sehr scharfes Minimum, eventuell unter Anwendung einiger weiterer Vorsichtsmassregeln.

b. Der Kondensator (Kohlrausch). Fig. 4.

Wo es die Messung sehr grosser Widerstände galt, arbeitete ich, zur Kompensierung der elektrostatischen Kapazität des Widerstandsgefässes, mit einem Kondensator in Buchform, wie ihn Kohlrausch vorgeschlagen hat[1]).

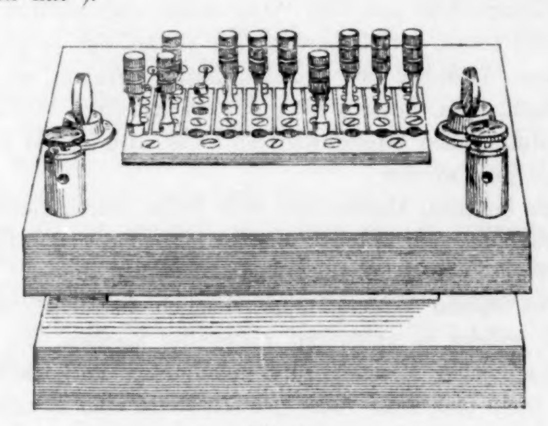


Fig. 4.

Ich fertigte mir denselben selbst an, was, mit Hilfe von Staniolblättern, wie dieselben in den Konditoreien zur Verwendung kommen, sehr einfach ist. Die Staniolblätter hatten eine Oberfläche von $^1/_2$, 1, 2, 4, 8, 16, 32, 64, 128, 256, 512 qcm und ermöglichten somit die Einschaltung von sehr veränderlichen Kapazitäten.

c. Die Messbrücke.

Dieselbe bestand[2]) aus einem dünnen Platindraht, welcher an einer einen Meter langen, in mm geteilten Skala ausgespannt war. Ein Schleifkontakt ermöglichte beliebige Einstellungen.

Der Platindraht der Brücke war von Heräus in Hanau bezogen worden und zeigte ein sehr gleichmässiges elektrisches Kaliber, als ich

---

[1]) Wied. Ann. **56**, 182.

[2]) Siehe Kohlrausch, l. c.; Wied. Ann. **11**, 37 und 657 (1880); Ostwald, Diese Zeitschr. **2**, 562 (1888).

denselben nach der Methode von Strouhal und Barus[1]) einer nähern Untersuchung unterzog.

Die geringen Abweichungen wurden in einer Tabelle notiert, brauchten jedoch als gänzlich innerhalb der Versuchsfehler fallend, niemals in Rechnung gebracht zu werden.

d. Das Telephon.

Dieses war von Ericsson & Co. in Stockholm bezogen worden und funktionierte während der ganzen Arbeit vorzüglich.

e. Das Induktorium.

Ein kleines Induktorium stand in einem Holzkästchen auf Filzfüssen in einem Schranke, etwa fünf Meter von meinem Arbeitstisch entfernt, so dass das Geräusch, welches der Hammer erzeugte, nicht während des Beobachtens des Telephons gehört werden konnte.

f. Die Widerstandsgefässe.

Es kamen Widerstandsgefässe zur Verwendung, welche die von Arrhenius vorgeschlagene Form besassen. Die Hartgummideckel schlossen die Glasgefässe hermetisch mittels eines Gummiringes ab. Dieses war besonders bei den Lösungen in absolutem Alkohol notwendig, um einer etwaigen Wasseranziehung vorzubeugen. Durch eine Bohrung in dem Deckel ging ein Thermometer (in $^1/_{10}{}^0$ geteilt) in die zu messende Lösung hinab. Die Kapazität der Gefässe war eine verschiedene, je nachdem Lösungen von grösserem oder geringerem Widerstande in derselben zur Untersuchung gelangten.

Ich bestimmte die Kapazität unter Verwendung von KCl-, resp. KJ-Lösungen (in H_2O) von genau bekanntem Gehalt, unter Zugrundelegung der von Kohlrausch, Ostwald, Walden für die betreffenden Lösungen gefundenen molekularen Leitfähigkeiten.

Bezeichnen wir mit W den in den Rheostaten eingeschalteten Widerstand, welcher das Telephon zum Schweigen bringt; mit $\frac{a}{b}$ das Verhältnis der Stücke, in welche der Messdraht durch den Schleifkontakt beim Schweigen des Telephons geteilt ist; mit V die Anzahl Liter, in welcher sich eine Grammmolekel der gelösten Substanz befindet; mit μ die molekulare Leitfähigkeit (in Quecksilbereinheiten 10^7), so ist

$$\mu = k \frac{V}{W} \frac{a}{b},$$

wenn k die Kapazität des Widerstandsgefässes vorstellt.

[1]) Wied. Ann. **10**, 326 (1886); G. Wiedemann, Die Lehre von der Elektrizität (2. Aufl.) I, 420 (1883).

Es ergiebt sich somit:

$$k = \mu \frac{W}{V} \frac{b}{a}.$$

Diese Kapazität wurde am Anfang und Ende eines jeden Arbeitstages aufs neue ermittelt. Dieses war notwendig, wie sich zeigen wird. wenn die Ausführung der verschiedenen Verdünnungen zur Rede kommt.

Die Widerstandsgefässe wurden längere Zeit ausgedampft. Die Elektroden (6 — 10 qcm) waren stets stark platiniert, so dass dieselben ein sammetartiges Ansehen hatten. Dieses ist zur Erzielung eines scharfen Minimums im Telephon unbedingt notwendig. Über Nacht standen die Elektroden stets in reinstem Wasser. Ihre Behandlung während der Versuche soll weiter unten näher erörtert werden.

g. Der Thermostat (Fig. 5).

Während der Messungen wurde das Widerstandsgefäss in einen Thermostaten eingesetzt.

Derselbe bestand aus einem cylindrischen Wasserbehälter (etwa 30 Liter Inhalt), in welchem ein Schaufelrad, durch eine Raabesche Turbine bewegt, das Wasser in steter Bewegung erhielt.

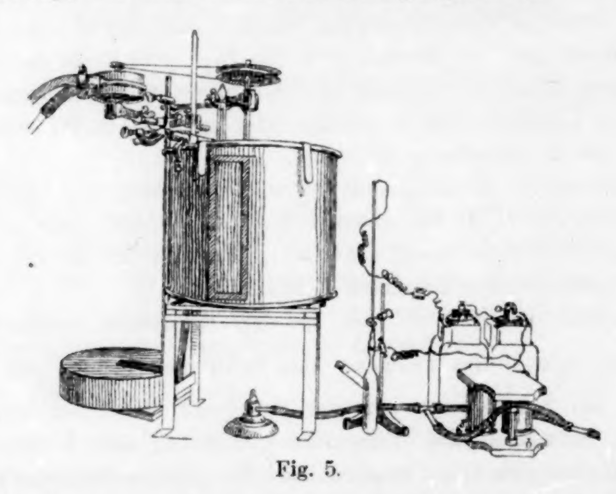


Fig. 5.

In das Wasser wurde ein grosses Becherglas eingehängt, welches mit Petroleum angefüllt war. In dieses wurde das Widerstandsgefäss eingetaucht.

Auf dem Becherglase befand sich ausserdem ein Tischchen, mit Quecksilbernäpfen versehen, welche die Zuleitung der Drähte nach den übrigen Apparaten vermittelten.

Sowohl in das Wasser wie in das Petroleum des Thermostaten tauchten gut kontrollierte Thermometer.

Ich benutzte als direkte Umgebung des Widerstandsgefässes Petroleum, weil ja bekanntlich [1]) bei grossen Widerständen das Tonminimum im Telephon durch ein gut leitendes Bad beeinflusst werden kann.

Die Temperatur, bei welcher meine sämtlichen Messungen ausgeführt wurden, ist 18·0°. Die Wahl derselben soll später motiviert werden.

Ein Chlorcalciumgasregulator hielt dieselbe konstant (innerhalb 0·1°). Dieser Regulator funktionierte während der Versuchszeit ohne irgend welche Störung.

h. Die Ausführung der Verdünnungen.

Ich widme dieser Manipulation ein besonderes Kapitel, weil von derselben für einen sehr grossen Teil das Erhalten zuverlässiger Resultate abhängt. Werden gewisse Vorsichtsmassregeln nicht beachtet, so können grosse Fehler gemacht werden. Ich werde dieses belegen durch die Besprechung von zwei Arbeiten auf einem naheliegenden Gebiete, welche während des Entstehens der vorliegenden Arbeit erschienen sind.

Bei den Vorversuchen untersuchte ich, ob es möglich sei, die alkoholischen, resp. wässerig alkoholischen Lösungen mit platinierten Elektroden zu messen. Im Grunde verdienen derartige Elektroden den Vorzug über blanke Elektroden, da letztere nur bei grossen Widerständen richtige Resultate geben, welche indes doch mit Fehlern bis zu einigen Prozenten behaftet sein können. Nach Kohlrausch wird der zu befürchtende Fehler nicht über 1 °/₀ betragen [2]), wenn das Produkt aus Widerstand und Elektrodenfläche 250 Ohm — cm^2 erreicht.

Man wird also nur im Notfall mit blanken Elektroden arbeiten, wie es z. B. van't Hoff und Reicher gethan haben, als sie die Leitfähigkeit der Ameisensäure bestimmten, welche sich in Berührung mit platinierten Elektroden leicht oxydiert [3]).

Bei den Vorversuchen bei 25° stellte sich nun heraus, dass eine alkoholische wässerige KCl-Lösung (50 Vol.-°/₀ Alkohol) in Berührung mit dem Platinschwarz der Elektroden eine zeitliche Änderung ihrer Leitfähigkeit erleidet, wahrscheinlich in Folge der Oxydation des Alkohols, da eine rein wässerige Lösung diese Erscheinung nicht zeigt.

---

[1]) Vergl. Kohlrausch, Wied. Ann. **49**, 247 (1893).

[2]) Wied. Ann. **49**, 255.

[3]) Diese Zeitschr. **2**, 781 (1888). Siehe auch Ostwald, Diese Zeitschr. **3**, 174 ff. (1889).

Ich gebe hier einige der hierauf bezüglichen Beobachtungen:

Lösung[1]) von KCl (Temperatur 25°).
(Platinierte Elektroden.)

In Wasser		In 50 Vol. % Alkohol	
Zeit	Leitfähigkeit[2])	Zeit	Leitfähigkeit[2])
10 5	2360	10 55	6743
10	2360	10 10	6773
15	2360	20	6804
40	2360	30	6828

Beim Rühren der alkoholischen Flüssigkeit mit den Elektroden fiel die Leitfähigkeit bedeutend herab, ohne indes ihren ursprünglichen Betrag wieder zu erreichen. In der wässerigen Lösung hatte Rühren keinen Einfluss. Ich möchte hier betonen, dass bei allen Vorversuchen, welche bei 25° ausgeführt wurden, die nämliche Erscheinung auftrat.

Da die Änderung der Leitfähigkeit jedenfalls für einen Teil von der Absorption des Luftsauerstoffs durch das Platinschwarz herrührt, versuchte ich die Elektroden mit elektrolytisch entwickeltem Wasserstoff zu beladen, und in dieser Weise zur Messung tauglich zu machen. Nach der Beladung mit H_2 wurden die Elektroden längere Zeit ausgewässert. Wie folgende Tabelle zeigt, gelang dieses nicht, so dass man wohl schliessen darf, dass auch der Sauerstoff der Luft, welche in der Flüssigkeit gelöst ist, sich bei der Oxydation beteiligt.

Lösung[1]) von KCl (Temperatur 25°)
(mit H_2 beladene platinierte Elektroden).

In Wasser		In 50 Vol. % Alkohol	
Zeit	Leitfähigkeit[2])	Zeit	Leitfähigkeit[2])
2 0	540	2 40	1543
5	540	45	1548
10	540	50	1553
25	540	3 5	1560

Auch in diesem Falle fiel die Leitfähigkeit in der alkoholischen Lösung beim Rühren bedeutend herab, während im Wasser das Rühren keine Änderung zur Folge hatte.

Da also die Beladung mit Wasserstoff eine wesentliche Verbesserung nicht giebt, so sah ich bei den weiteren Versuchen von dieser Arbeitsmethode ab.

Auf Grund folgender Überlegung versuchte ich nun, ob vielleicht bei einer niedrigeren Temperatur (18·0°) die beschriebene Störung nicht eintrat.

---

[1]) Konzentration nicht genau bekannt.
[2]) In willkürlichen Einheiten.

Bekanntlich ändern sich die Reaktionsgeschwindigkeiten sehr bedeutend mit der Temperatur. Im allgemeinen lässt sich sagen, dass bei nicht zu hohen Temperaturen eine Verdoppelung der Reaktionsgeschwindigkeit bei 10° Temperaturerhöhung eintritt[1]).

Wo es sich hier wahrscheinlich um eine Oxydation des Alkohols handelt, war bei 18° eine bedeutend geringere Geschwindigkeit der Oxydation zu erwarten, als bei 25°, d. h. wenn man die Elektroden nicht zu lange mit der Flüssigkeit in Berührung liess, konnte ein Ausbleiben der beschriebenen Störung vermutet werden.

Der Versuch bestätigte diese Vermutung aufs deutlichste. Bei 18° blieb auch in alkoholischer Lösung die Leitfähigkeit unverändert. Somit war 18° eine Temperatur, welche sich zur Ausführung der Messungen eignete.

Da Kohlrausch seine Bestimmungen in wässeriger Lösung bei dieser Temperatur ausgeführt hat, lassen sich meine Versuchsdaten mit denjenigen Kohlrauschs direkt vergleichen. Das nämliche ist der Fall mit Lenzs Versuchen, welche ebenfalls bei 18° ausgeführt worden sind.

Auf alle Fälle wollte ich indes vermeiden, die platinierten Elektroden länger, als notwendig war, mit der zu messenden Flüssigkeit in Berührung zu lassen.

Darum ist das von Ostwald und seinen Schülern bei wässerigen Lösungen befolgte Verdünnungsverfahren hier unzulässig. Sollen nach diesem Verfahren z. B. die Leitfähigkeiten von $^1/_{64}$, $^1/_{128}$, $^1/_{256}$, …, $^1/_{4096}$ norm. KJ. bestimmt werden, so werden die successiven Verdünnungen in dem Widerstandsgefäss mit geeigneten Pipetten in der Weise ausgeführt, dass ein gewisses Quantum der Lösung mit der einen Pipette entfernt, und durch das nämliche Quantum vorgewärmten Wassers aus der anderen Pipette ersetzt wird.

Es bleibt somit ein gewisser Teil der Lösung während der ganzen Versuchsreihe mit den Elektroden in Berührung. Nicht nur sollte dieses vermieden werden, sondern noch eine zweite Ursache zu groben Fehlern war zu umgehen.

Wird nämlich bei den Ostwaldschen Verdünnungsverfahren dem Widerstandsgefäss eine Pipette der Lösung entnommen und durch vorgewärmtes Wasser ersetzt, so macht man, wenn sich während des Aushebens und Einstellens der Flüssigkeit auf die Marke der Pipette die Lösung (resp. das Wasser) abkühlt, keinen grossen Fehler, wenn auch die Zimmertemperatur niedriger ist als diejenige des Thermostaten. Je

[1]) Siehe Cohen-van't Hoff, Studien zur chem. Dynamik, S. 128ff. (1896).

schneller man arbeitet, d. h. je genauer die Temperatur der Flüssigkeiten in den Pipetten gleich derjenigen des Thermostaten bleibt, um so geringer wird natürlicherweise der Fehler sein.

Beim Äthylalkohol ist dem nun anders. Dieser hat einen rund 20mal grösseren Ausdehnungskoëffizienten als das Wasser, so dass geringe Temperaturschwankungen während des Einstellens auf die Pipettenmarke zu groben Fehlern in den Verdünnungen Anlass geben können.

Ehe ich nun zur Beschreibung der von mir befolgten Methode übergehe, welche die beiden genannten Fehler (längere Berührung der Elektroden mit der zu messenden Flüssigkeit und Verdünnungsfehler) umgeht, will ich an zwei Arbeiten der neuesten Litteratur auf naheliegendem Gebiet zeigen, zu welch grossen Fehlern die Nichtbeachtung der nötigen Vorsichtsmassregeln führen kann. Es sind dieses die Arbeiten von G. Carrara, Zelinsky und S. Krapiwin, welche sich beide mit der Bestimmung der Leitfähigkeit von in absolutem Methylalkohol gelösten Substanzen befassen und sich, was die untersuchten Substanzen betrifft, in Einzelheiten decken, wodurch man sie sofort mit einander vergleichen kann [1]).

Carrara scheint die nötige Sorgfalt auf die Herstellung der successiven Verdünnungen verwendet zu haben [2]).

Jede Verdünnung wurde bei konstanter Temperatur für sich bereitet, ausgehend von einer bestimmten, durch direkte Wägung hergestellten Lösung.

Die Elektroden wurden nach jeder Bestimmung mit dem reinen Lösungsmittel ($CH_3\,OH$) abgewaschen und im Trockenschrank bei 100° getrocknet.

Zelinsky und Krapiwin dagegen machen, im Gegensatz zu Carrara, nicht einmal darauf aufmerksam, dass man, mit Hinsicht auf den grossen Ausdehnungskoëffizienten des Methylalkohols, gewisse Vorsichtsmassregeln zu treffen hat, sondern arbeiten einfach nach der Ostwaldschen Verdünnungsmethode, wie bei wässerigen Lösungen. Sie lassen also auch die Elektroden fortwährend mit der Lösung in Berührung.

Zur Beurteilung der grossen Differenzen zwischen Carraras, Zelinskys und Krapiwins numerischen Ergebnissen setze ich hier einige Tabellen her, welche bei 25° die molekularen Leitfähigkeiten einiger in beiden Arbeiten untersuchten Substanzen wiedergeben. Da

---

[1]) Carrara, Gaz. Chim. Ital. 16, 1 (1896); Zelinsky und Krapiwin, Diese Zeitschr. 21, 35 (1896).

[2]) Separatabdruck der citierten Arbeit, Seite 7 ff.

indes nicht weniger als neun Stoffe vorliegen, welche in **beiden** Arbeiten zur Untersuchung gelangten, so gebe ich zur Raumersparnis nur die Zahlen für einige willkürlich herausgegriffene Substanzen. Ausserdem füge ich die Differenz in Prozenten hinzu.

Tabelle 1.

KJ in absolutem Methylalkohol (25°).

v	μ (*C.*)	μ (*Z.* u. *K.*)	Differenz in %
16	68·1	69·2	1·5
32	74·4	76·4	3
64	79·7	82·5	3·5
128	84·7	88·7	5
256	88·2	93·9	6·5
512	90·8	98·2	8
1024	93·0	102·2	9

Tabelle 2.

NH_4Br in absolutem Methylalkohol (25°).

16	64·2	65·4	1·5
32	71·0	72·1	1·5
64	77·3	79·6	3
128	82·4	85·8	4
256	86·6	90·9	4·5
512	91·0	95·0	4·5
1024	93·4	98·2	5

Die übrigen Tabellen der betreffenden Arbeiten sind Bestätigungen der hier wiedergegebenen. Man kann somit sagen, dass die genannten Untersuchungen unter sich Abweichungen von vielen Prozenten aufweisen. Zelinsky und Krapiwin führen keine Doppelbestimmungen an. Carrara thut dieses bei manchen Substanzen; man kann aus diesen Zahlen schliessen, inwiefern noch andere Fehlerquellen in seiner Arbeitsmethode vorhanden sind. Ich gebe zunächst seine Daten, welche sodann näher erörtert werden sollen.

Tabelle 3.

KBr in absolutem Methylalkohol (25°).

	I.	II.	
v	μ	μ	Differenz in %
16	60·7	60·7	—
32	67·3	68·2	1
64	73·1	74·6	2
128	77·8	79·5	2
256	84·9	83·6	— 1·5

Tabelle 4.

KJ in absolutem Methylalkohol (25 %).

	I.	II.	
v	μ	μ	Differenz in %
16	67·4	68·8	2
32	73·8	75·0	1·5
64	79·5	80·2	0·9
128	84·4	84·9	0·6
256	88.4	88·0	0·5
512	91·0	90·6	0·5
1024	92·2	93·9	2

Da nun Carrara bei 25° arbeitete, so glaube ich, dass ein Teil der vorhandenen Differenzen der Wirkung der platinierten Elektroden auf den Alkohol zuzuschreiben ist. Wie wir auf S. 22 gesehen haben, ist diese schon bei Äthylalkohol-Wassergemischen nicht unbedeutend bei 25°.

Während also Carrara den Fehler, von der Ausdehnung des Alkohols während der Darstellung der successiven Verdünnungen herrührend, vermieden zu haben scheint, blieb der andere Fehler, die Einwirkung des Platinschwarzes bei 25°, bestehen.

Als die genannten Abhandlungen zu meiner Kenntnis gelangten, war ein sehr grosser Teil dieser Arbeit schon vollendet; es liessen sich die erwähnten Abweichungen aber durch die von mir gemachten Erfahrungen erklären.

Ich beschreibe nun die von mir befolgte Verdünnungsmethode in Einzelheiten und wähle als Beispiel den Fall, wo norm. *KJ* in 60 Vol. % Alkohol von $^1/_{64}$ norm. u. s. w. gemessen werden soll.

Ich bereitete in der früher [1]) beschriebenen Weise einen Liter 60 % Alkohols und durch direkte Abwägung 100 ccm $^1/_{64}$ norm. *KJ* in diesem Alkohol (bei 15° im Thermostaten).

Sodann wurde ein kleinerer (etwa 250 ccm fassender) Kolben mit dem 60 % Alkohol beschickt und neben den Messkolben, welcher die $^1/_{64}$-norm. Lösung enthielt, aufgestellt.

Sobald beide die Temperatur der Umgebung angenommen hatten (was nach etwa einer Stunde stattfand), wurden der Lösung mit der Pipette 2 × 10 ccm entnommen, welche in das reine und trockne Widerstandsgefäss pipettiert wurden.

---

[1]) Siehe Seite 15.

Inzwischen waren die Elektroden mit Wasser fünf bis sechs Mal abgewaschen[1]) und bei 100° im Dampftrockenschrank getrocknet.

Ich tauchte dieselben nun nach kurzer Abkühlung in die Lösung des Widerstandsgefässes, wärmte dieses während einiger Minuten in dem Thermostaten (Wasser) auf die Versuchstemperatur (18°) an und setzte sodann das Gefäss in das Petroleumbad.

Gleich darauf erfolgte, nach Rührung mit den Elektroden und Ablesen der Temperatur, die Messung, welcher nach einigen Minuten, nach abermaligem Rühren und Ablesen, eine zweite folgte.

Nun spülte ich die Elektroden wieder mit Wasser ab, legte sie in den Trockenschrank und schritt zur Bereitung der nächsten Verdünnung $^1/_{128}$-norm.

Das Widerstandsgefäss wurde mit einem reinen Leinentuch getrocknet und 10 ccm $^1/_{64}$-norm. *KJ* in dasselbe hinein gegeben. Nun spülte ich die Pipette mit 60 % Alkohol dreimal aus, und pipettierte 10 ccm dieses Alkohols ebenfalls in das Widerstandsgefäss. Mit den inzwischen getrockneten Elektroden wurde 20mal gerührt und nun mit dem Apparat weiter verfahren, wie soeben bei $^1/_{64}$-norm. angegeben ist.

Die Pipette stellte ich in einen Halter, so dass ihre Spitze in einem Becherglase auf Brunnscher Watte stand, welche öfters erneuert wurde.

Verschiedene Kontrollmessungen lieferten das Resultat, dass Verdünnungsfehler infolge von Temperaturunterschieden zwischen Lösung $^1/_{64}$-norm. und Lösungsmittel (60 % Alkohol) nicht nachweisbar waren.

Änderungen in der Leitfähigkeit während des Messens, oder bei längerem Verweilen des Widerstandsgefässes in dem Thermostaten, habe ich niemals beobachten können.

Das hier befolgte Verfahren für alkoholische, resp. alkoholisch-wässerige Lösungen (bei 18·0°) ist somit, was die Sicherheit der Ausführung anbetrifft, demjenigen für wässerige Lösungen vollständig an die Seite zu stellen.

IV. Messungen.

Im folgenden gebe ich die numerischen Werte der definitiven Messungen.

Zur Orientierung führte ich einige Messungen in absolutem Alkohol aus (mit *KJ*), welche auch Völlmer[2]) gemacht hat.

[1]) Wo hier und ferner von Wasser die Rede ist, wird stets das reinste, zu den elektrischen Messungen benutzte, gemeint.

[2]) Wied. Ann. **52**, 340 (1894).

Die Konstante des Widerstandsgefässes war mit $^1/_{100}$-normal. KCl bestimmt und hatte sich auf 99·9 ergeben.

Ich fand:

Tabelle 5.

$V = 269{\cdot}614$.

W	a	$\frac{V}{W}\frac{a}{b}$	$\mu = k\frac{V}{W}\frac{a}{b}$	Völlmer
700	456	0·3227	32·2	32·25
1000	545			

Somit gute Übereinstimmung.

Ich führte stets Doppelbestimmungen aus, d. h. bereitete stets zweimal die betreffenden Alkoholwassergemische, stellte daraus eine $^1/_{64}$-norm. Lösung des betreffenden Salzes dar und bereitete mit den Pipetten in der beschriebenen Weise die weiteren Verdünnungen.

Manchmal wurden drei unabhängige Versuchsreihen angestellt, sodann auch gewisse Verdünnungen durch direkte Abwägung (1 Liter) bereitet. Die Leitfähigkeit des Lösungsmittels wurde für sich ermittelt und nach Arrhenius' und Kohlrauschs Vorgehen in Abzug gebracht, wie es ja bei Neutralsalzen erlaubt ist.

Die Leitfähigkeit des absoluten Alkohols bei 18° war $1{\cdot}5 \times 10^{-11}$.

Wie weit die Genauigkeit in unabhängigen Versuchsreihen geht, beim Innehalten der obengenannten Vorsichtsmassregeln, ersieht sich aus den nachstehenden Tabellen.

Die Abweichungen, wie sie hier vorkommen und welche sich auch bei vorsichtiger Arbeit stets finden, sind nicht immer auf bestimmte Ursachen zurückzuführen. Sie finden sich ausserdem in der Litteratur sogar in den sorgfältigsten Arbeiten, wie folgende Tabelle, welche den Messungen von Kohlrausch entnommen ist, belegen kann.

Tabelle 6.

	KJ bei 18°		KCl bei 18°		KNO_3 bei 18°	
	I.	II.	I.	II.	I.	II.
V	μ	μ	μ	μ	μ	μ
1	97·6	96·8	91·1	91·9	75·2	75·4
2	99·4	99·7	94·2	95·8	83·9	83·6

u. s. w.

Für allgemeine Schlussfolgerungen sind dergleichen Abweichungen in den meisten Fällen unbedenklich.

Nachstehende Tabellen enthalten meine Ergebnisse:

Tabelle 7.

KJ in 100 Volum % Alkohol (18°).

v	I. μ	II. μ	III. μ	Mittel μ
64	26·1	26·1	26·0	26·1
128	29·2	29·2	—	29·2
256	31·9	31·8	31·8	31·8
512	34·4	34·3	34·4	34·4
1024	36·0	36·0	36·1	36·0
2048	36·3	—	36·4	36·3

Völlmer und ich fanden für $V = 269·6$, $\mu = 32·2$ (vergl. Seite 28).

Tabelle 8.

KJ in 80 Vol. % Alkohol (18°).

V	I. μ	II. μ	Mittel μ
64	30·9	30·8	30·9
128	32·2	32·2	32·2
256	33·3	33·1	33·2
512	—	34·1	34.1
1024	34·4	34·7	34·5
2048	35·0	35·0	35·0

Tabelle 9.

KJ in 60 Vol. % Alkohol (18°).

64	34·5	34·5	34·5
128	35·6	35·4	35·5
256	36·2	35·8	36·0
512	36·8	36·6	36·7
1014	37·2	—	37·2
2048	37·7	—	37·7

Tabelle 10.

KJ in 40 Vol. % Alkohol (18°).

64	42·5	42·5	42·5
128	43·4	43·5	43·5
256	—	43·7	43·7
512	44·2	44·3	44·3
1024	44·7	44·6	44·7
2048	45·0	—	45·0

Tabelle 11.

KJ in 20 Vol. % Alkohol (18°).

128	66·4	66·1	66·2
256	66·5	66·8	66·7
512	67·5	67·5	67·5

V	I. μ	II. μ	Mittel μ
1024	68·4	68·4	68·4
2048	69·2	69·3	69·3
4096	69·5	—	69·5

Tabelle 12.

KJ in Wasser (18°).

64	113·8	113·9	113·9
128	116·3	116·2	116·3
256	117·9	117·8	117·9
512	119·5	119·6	119·6
1024	120·2	120·3	120·3
2048	121·4	121·4	121·4

Zur besseren Übersicht des Ganges der Versuche gebe ich hier erst eine Diskussion der erhaltenen Daten, welcher sich indes an manchen Stellen neue Versuche anreihen werden. Diese Versuche wurden ausgeführt zur näheren Bestätigung der bei der Diskussion gemachten Schlussfolgerungen.

V. Diskussion der bis dahin in dieser Arbeit erhaltenen Resultate.

Die am *JK* bei 18° gewonnenen Resultate (Tab. 7 bis 12) sind in der Tab. 13 übersichtlich zusammengestellt [1]).

Tabelle 13.

μ von *KJ* in Alkohol-Wassergemischen (bei 18°).

V	100% Alkohol	99%	80%	60%	40%	20%	0%
64	26·1	26·9	30·9	34·5	42·5	—	113·9
128	29·2	29·9	32·2	55·5	43·5	66·2	116·3
256	31·8	32·2	33·2	36·0	43·7	66·7	117·9
512	34·4	34·2	34·1	36·7	44·3	67·5	119·6
1024	36·0	35·4	34·5	37·2	44·7	68·4	120·3
2048	36·3	36·1 (?)	35·0	37·7	45·0	69.3	121·2
4096	—	—	—	—	—	69·5	121·4
	—	—	—	—	—	—	—

Im allgemeinen nimmt die molekulare Leitfähigkeit mit der zugesetzten Wassermenge stark zu, wie dieses im voraus zu erwarten war. Betrachten wir indes die Zahlen für 100 und 80% Alkohol etwas näher.

[1]) Man sehe vorläufig von der Kolumne 99% Alkohol ab, die sogleich zur Rede kommen wird.

Tabelle 14.

	100% Alkohol	80% Alkohol
V	μ	μ
64	26·1	30·9
128	29·2	32·2
256	31·8	33·2
512	34·4	34·1
1024	36·0	34·5
2048	36·3	35·0

Es ergiebt sich hier (Tab. 14) das interessante Resultat, dass, während bis zu Verdünnungen von 1 g-Mol auf 256 Liter die Leitfähigkeit in absolutem Alkohol kleiner ist als diejenige in 80%igem, bei $V = 512$ die Leitfähigkeiten etwa dieselben sind, und bei grösseren Verdünnungen das Verhalten umkehrt.

So sehen wir, dass bei $V = 1024$ und 2048 eine Lösung von KJ in absolutem Alkohol ein grösseres Leitvermögen besitzt, als in 80%igem. Da ich mich von dem Vorhandensein dieser, auf den ersten Blick überraschenden, Thatsache näher überzeugen wollte, so stellte ich mir einerseits durch direkte Abwägung eine $^1/_{512}$-norm. Lösung (1 Liter) von KJ in 100% und 80% Alkohol her, welche sofort nacheinander[1]) in demselben Gefäss gemessen wurden.

So wurde gefunden

Tabelle 15.

KJ $^1/_{512}$-norm. durch direkte Wägung.

In 100% Alkohol	In 80% Alkohol
μ	μ
34·3	34·2

Das sind also innerhalb der Versuchsfehler die nämlichen Werte wie früher.

Ausserdem aber stellte ich mir die Frage, ob ein derartiges Verhalten auch bei anderen Alkoholkonzentrationen vorläge.

Um diese Frage zu entscheiden, bereitete ich mir in zwei unabhängigen Versuchsreihen die betreffenden Jodkaliumlösungen in 99 Vol.% Alkohol. Nachstehende Tabelle enthält die Versuchsdaten.

Tabelle 16.

JK in 99 Vol. % Alkohol (18°).

	I.	II.	Mittel
V	μ	μ	μ
64	27·0	27·0	27·0
128	29·9	29·9	29·9

[1]) Um etwaigen geringen Änderungen der Konstante vorzubeugen.

V	I. μ	II. μ	Mittel μ
256	32·2	—	32·2
512	34·1	34·2	34·2
1024	35·4	—	35·4
2048	36·1 (?)	—	36·1 (?)[1]

Wir sehen also, dass auch bei 99 $^0/_0$ igem Alkohol dasselbe Verhalten auftritt. Wo es sich um Lösungen handelt, welche konzentrierter sind als $^1/_{512}$-norm., da ist die Leitfähigkeit im absoluten Alkohol kleiner als in der 99 $^0/_0$igen Lösung, während oberhalb $V = 512$ dieses Verhalten umkehrt.

Das hier konstatierte Faktum ist im Widerspruch mit der Auffassung, dass ein Wasserzusatz zu einer Lösung in Äthylalkohol eine Zunahme der Leitfähigkeit zur Folge hat. In Lösungen von gewisser Verdünnung kann solches bei einem bestimmten Alkoholgehalt der Fall sein, während bei verdünnteren Lösungen Wasserzusatz eine Verminderung zur Folge haben kann.

Kerler[2]) sagt: „Ein Zusatz von wenig Wasser erhöht die molekulare Leitfähigkeit äthylalkoholischer Salzlösungen sehr wenig.“

So fand er z. B.:

Tabelle 17.

LiCl (25°).

V	μ
In 100 $^0/_0$ Alkohol.	
17·1	14·0
In 97·5 $^0/_0$ Alkohol.	
17·6	15·8
In 95 $^0/_0$ Alkohol.	
18·1	17·2

Die Konzentrationen sind hier und bei den übrigen Salzen, welche er untersucht hat, so gross, dass sich aus den Zahlen nicht viel ersehen lässt.

Ich weise noch darauf hin, dass gewisse Lösungen in Äthylalkohol sich also dem Betragen der methylalkoholischen Lösungen anschliessen.

Kerler[2]), Carrara, Zelinsky und Krapiwin finden, dass stets in allen Konzentrationen ein Wasserzusatz die molekulare Leitfähigkeit in methylalkoholischer Lösung herabsetzt.

So giebt Carrara für Salzsäure folgende Daten:

---

[1]) Von dieser Bestimmung bin ich nicht ganz sicher und setze somit ein Fragezeichen hinzu.

[2]) Inaugural-Dissertation Erlangen 1894.

Tabelle 18.

HCl bei 25°.

$CH_3OH + \% H_2O$	V	μ
0·1	9·26	84·2
1·17	9·16	63·8
2·15	9·23	62·9

Wir kommen also auf Grund des vorangegangenen zu folgendem Schluss: Wird in einer äthylalkoholischen Lösung von Jodkalium ein Teil des Alkohols durch Wasser ersetzt, so kann hierdurch die molekulare Leitfähigkeit der Lösung erhöht oder erniedrigt werden; es ist dieses abhängig von der Konzentration des Salzes und des Alkohols in der ursprünglichen Lösung[1]).

Ausführlichere Versuche müssen zeigen, ob dieses auch bei anderen Körpern der Fall ist.

Um nun über weitere Fragen, die Dissociation gelöster Körper in Alkohol-Wassergemischen betreffend, Aufschluss zu erlangen, wollen wir das Material, welches in Tab. 13 zusammengestellt ist, von einer anderen Seite näher betrachten.

Lenz hat in seiner Arbeit[2]) den Widerstand von $^1/_2$-, $^1/_4$- und $^1/_8$-norm. KJ in Alkohol-Wassergemischen gemessen, deren Alkoholgehalt zwischen 0 und 75 Vol.-Proz. lag.

Er giebt in seiner Arbeit einfach den gemessenen Widerstand der Lösungen in S.-E.; der Begriff der molekularen Leitfähigkeit hatte sich zu jener Zeit noch nicht entwickelt.

Die Widerstände der KJ-Lösungen wurden, einer leichteren Vergleichung wegen, so umgerechnet, dass die Widerstände der wässerigeren Lösungen gleich 100 gesetzt, und die der äquivalenten Alkohol-Wassergemische in dieser Einheit ausgedrückt wurden.

Die auf solche Weise erhaltenen relativen Widerstände wurden dann auf runde Zahlen des Alkoholgehalts umgerechnet (durch lineare Interpolation). Tab. 19 (Seite 34) enthält die Ergebnisse von Lenz.

Die nahezu gleichen Zahlenwerte jeder horizontalen Reihe zeigen, dass für Lösungen von gleichem Alkoholgehalt die relativen Widerstände einander nahe gleich sind. Lenz leitete hieraus den folgenden Satz ab:

[1]) Man beachte, dass bei Gehalten von etwa 80% an die Erniedrigung nicht mehr eintritt. Die Grenze wäre durch weitere Versuche näher zu ermitteln.

[2]) Vergl. Seite 9.

Tabelle 19.

Widerstände von *KJ* in Alkohol-Wassergemischen (18°) nach Lenz.

% Alkohol	$V=2$	$V=4$	$V=8$
0	100	100	100
5	113	116	114
10	130	134	132
15	146	152	150
20	165	172	171
25	186	195	197
30	207	218	222
35	228	239	243
40	249	259	263
45	268	278	282
50	286	295	300
55	306	319	321
60	326	339	339
65	348	358	356
70	370	378	374

„Der Einfluss des Alkoholgehaltes auf den Widerstand einer Jodkaliumlösung ist von der Konzentration derselben fast unabhängig."

Er bemerkt noch dazu: „Für sehr schwache Lösungen ($^1/_4$- und $^1/_8$-norm.) scheint das soeben ausgesprochene Gesetz nahezu sehr strenge zu sein; für stärkere, z. B. für solche von $^1/_2$ Mol., ist es dagegen weniger streng."

Ich habe nun die Zahlen, welche die Versuchsergebnisse zum Ausdruck bringen (Tab. 13), so umgerechnet, dass die molekulare Leitfähigkeit der wässerigen Lösungen in den verschiedenen Konzentrationen ($V = 64 \ldots . 2048$) stets $= 100$ gesetzt worden ist (Tab. 20).

Tabelle 20.

μ von *KJ* bei 18°. Der Wert von μ in wässeriger Lösung stets $= 100$.

% Alk.	$V=$ 2	$V=$ 4	$V=$ 8	$V=$ 64	$V=$ 128	$V=$ 256	$V=$ 512	$V=$ 1000	$V=$ 1024	$V=$ 2048	$V=$ 4096	$V=$ 10000
0	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
20	60·6	58·1	58·1	—	56·9	56·6	56·5	—	56.8	57·1	57·2	
40	40	38·6	38·0	37·3	37·4	37·0	37·0	37·4	37·1	37·1	—	39·0
60	30·6	29·5	29·5	30·2	30·5	30·5	30·7	—	30·9	31·1	—	
80				27·1	27·7	28·1	28·5	—	28·6	28·8	—	
99				23·7	25·7	27·4	28·5	—	29·5	29·4	—	
100				23	25·1	27	28·8	—	29·9	30·0	—	
	Lenz			Cohen								

In diesem Mass sind dann die molekularen Leitfähigkeiten der betreffenden alkoholisch-wässerigen Lösungen ausgedrückt worden. Ausserdem sind die betreffenden Werte für $V = 2, 4, 8$, welche aus Lenz' Arbeit berechnet worden sind, ebenfalls in der Tabelle verzeichnet.

Wie Tabelle 20 bis $V = 2048$ zeigt, bleiben die Zahlen in jeder horizontalen Reihe über ein Verdünnungsintervall 1:1000 konstant[1]).

Ich untersuchte nun, inwiefern das hier obwaltende Gesetz, welches wir später präzisieren wollen, auch für andere Substanzen gültig wäre, und suchte in der Litteratur nach, ob vielleicht Versuche vorhanden wären, welche Belegdaten liefern könnten.

Ich fand dieselben in der Arbeit von Wakeman, welcher die Leitfähigkeit von *NaCl, JK, KCl, HCl* (zu anderen Zwecken) und von einer Reihe organischer Säuren in Alkohol-Wassergemischen von 0 bis 50 % gemessen hat. Wakemans Versuche gelten sämtliche für 25°.

Ich habe nun die in dieser Arbeit erhaltenen Zahlen einer derartigen Rechnung unterworfen, wie sie an meinem Material ausgeführt worden ist.

Die Leitfähigkeit der betreffenden Substanzen in Wasser bei 25° ist den Tabellen von Ostwald entnommen. Wo Bestimmungen von Ostwald und Walden[2]) vorlagen, habe ich das Mittel der betreffenden Zahlen genommen. Die molekulare Leitfähigkeit in den wässerigen Lösungen ist wieder stets = 100 gesetzt worden, während dann die molekularen Leitfähigkeiten der alkoholisch-wässerigen Lösungen in diesem Mass als Einheit ausgedrückt worden sind.

In dieser Weise ist für das *JK* (bei 25°) die Tabelle 21 entstanden; für *KCl*, Tabelle 22; für *NaCl*, Tabelle 23; für die Salzsäure Tabelle 24.

Tabelle 21.

JK bei 25° (Wakeman, Diese Zeitschr. **11**, 49).

% Alkohol	$V = 256$	$V = 512$	$V = 1024$
0	100	100	100
10	73	72	72
20	57	57	57
30	46·7	47	47
40	40	40	40
50	35	35	35

[1]) Weiter unten wird sich zeigen, dass dieses sogar für ein Verdünnungsintervall 1:5000 der Fall ist.

[2]) Lehrbuch der Allgem. Chemie (2. Aufl. 1893) II, 722—772.

°/₀ Alkohol	$V=256$	$V=512$	$V=1024$

Tabelle 22.

ClK bei 25° (**Wakeman**, Diese Zeitschr. **11**, 49).

0	100	100	100
10	73·5	73	72·4
20	57·4	57	57
30	46·7	47·1	47·1
40	39·5	40·1	40
50	34·8	34·8	34·8

Tabelle 23.

NaCl bei 25° (Wakeman, Diese Zeitschr. **11**, 49).

0	100	100	100
10	75·7	75·7	74·6
20	59·2	59·5	59·1
30	49·2	49·2	49·2
40	42·5	42·3	42·5
50	37·4	37·3	37·8

Tabelle 24.

HCl bei 25° (**Wakeman**, Diese Zeitschr. **11**, 49).

0	100	100	100
10	75·1	74·1	73·2
20	60·6	60·0	59·3
30	48·1	47·9	47·3
40	39·8	39·6	39·2
50	32·0	31·6	31·5

Ich habe nun erstens noch die Grenzen meiner Versuche erweitert, indem ich die Leitfähigkeit einer Jodkaliumlösung in 20 °/₀ Alkohol untersuchte, deren $V=4096$, und zweitens eine solche in 40 °/₀ Alkohol, deren $V=10\cdot000$.

Die erhaltenen Daten, in der angegebenen Weise umgerechnet, sind in Tabelle 20 mit fettgedruckten Ziffern eingetragen.

Ich untersuchte nun weiter noch ein Salz einer organischen Säure, welches auch stark dissociiert ist, in $^1/_{64}$-norm. Lösung. Ich wählte Natriumacetat.

Es wurde in 50 Vol. °/₀ Alkohol untersucht und bei derselben Temperatur (18°) in Wasser.

So fand ich:

Tabelle 25.

Essigsaures Natron bei 18°.

V	In 50°/₀ Alkohol μ	In Wasser μ
64	24·4	—
128	25·4	69·9

V	μ	μ
256	26·0	71·0
512	26·8	72·6
1024	27·2	74·0

Rechnen wir diese Werte in der früher angegebenen Weise um, so entsteht

Tabelle 26.

Essigsaures Natron bei 18°.

°/₀ Alkohol	$V = 128$	$V = 256$	$V = 512$	$V = 1024$
50	36·3	36·6	36·9	36·7

Auch hier bleibt das Verhältnis zwischen der molekularen Leitfähigkeit der wässerigen und alkoholischen Lösungen bei allen Verdünnungen konstant.

Die bis dahin besprochenen Substanzen sind in wässeriger Lösung schon bei ziemlich grossen Konzentrationen stark dissociiert.

Wie ist es nun bei den schwach dissociierten Stoffen?

Wählen wir als Beispiel die Essigsäure, so ist es möglich aus Wakemans Versuchen unter Hinzuziehung von Ostwalds Bestimmungen der Leitfähigkeit dieser Säure in wässeriger Lösung bei 25° [1]) das uns hier interessierende Verhältnis zu berechnen.

Ich habe diese Rechnung ausgeführt und gebe das Resultat in

Tabelle 27.

Essigsäure bei 25° (ber. nach Wakeman, Diese Zeitschr. **11**, 49).

°/₀ Alkohol	$V = 128$	$V = 256$	$V = 512$	$V = 1024$
0	100	100	100	100
10	58·5	59·7	62·1	60·0
20	43·2	42·6	43·2	43·8
30	29·3	28·5	28·8	27·4
40	21·36	18·1	18·1	16·7
50	11·36	11·03	10·96	10·3

Die Konstanz der betreffenden Werte in derselben Horizontalreihe ist nicht überall befriedigend; bei 40 und 50 °/₀ Alkohol findet man ein Abnehmen der Werte, welches bei hohen Verdünnungen die Konstante stark herunterdrückt.

Wenn ich mich hier auf Wakemans Zahlen stütze, so ist es nur zur ersten Orientierung. Von vielen seiner Zahlen dürfte man nicht ganz sicher sein. Diese Auffassung stützt sich auf folgende Überlegung:

[1]) Diese Zeitschr. **3**, 174 (1889).

Meine eigenen Untersuchungen haben (siehe Seite 22 ff.) gezeigt, dass die Leitfähigkeit (sogar von Neutralsalzen) in Alkohol-Wassergemischen, unter dem Einfluss platinierter Elektroden bei 25° eine zeitliche Änderung erfährt, also die Messungen unsicher macht.

Wakeman giebt nirgends Doppelbestimmungen, so dass man nicht weiss, inwiefern seine Werte durch diese Ursache gestört worden sind.

Die Störungen durch die platinierten Elektroden werden bei organischen Säuren selbst in wässeriger Lösung sehr deutlich, wie Ostwald in seiner Arbeit in dieser Zeitschrift **3**, 174, 241 (1889) gezeigt hat.

Es ist darum bedenklich, dass Wakeman seine Versuche mit diesen Säuren in Alkohol-Wassergemischen mit dergleichen Elektroden angestellt hat.

Ich gebe hier indes noch einige Tabellen, welche aus Wakemans Arbeit berechnet worden sind, und gedenke bei der Fortsetzung dieser Arbeit einige der von ihm gemessenen Substanzen einer neuen Messung zu unterziehen.

Tabelle 28.

Monobromessigsäure bei 25°

(ber. nach Wakeman, Diese Zeitschr. **11**, 49).

Vol. % Alk.	$V = 128$	$V = 255$	$V = 512$	$V = 1024$
0	100	100	100	100
10	64·0	64·5	65·2	66·6
20	45·4	46·2	47·0	48·6
30	30·2	31·0	32·0	34·1
40	20·6	21·3	22·2	23·6
50	13·3	13·9	14·8	16·0

Tabelle 29.

Trichloressigsäure bei 25°

(ber. nach Wakeman, Diese Zeitschr. **11**, 49).

Vol. % Alk.	$V = 32$	$V = 64$	$V = 128$	$V = 256$	$V = 512$	$V = 1024$
40	35·5	36·7	36·8	37·3	37·2	37·1
50	26·6	28·2	29·7	30·8	31·2	31·5

Tabelle 28 giebt das Verhältnis bei der Monobromessigsäure, die sich auch nach Ostwalds Angabe in wässeriger Lösung unter dem Einfluss des Platinschwarzes zersetzt. Die Konstante steigt an.

Bei der Trichloressigsäure (ziemlich starke Dissociation, Tabelle 29) sind die Verhältnisse etwas günstiger in der 40% Lösung; die Konstante steigt und fällt dann wieder etwas.

Es muss indes einer speziellen Untersuchung vorbehalten bleiben, zu ermitteln, inwiefern diese und andere organische Säuren, resp. wenig dissociierte Stoffe, sich wie die stark dissociierten Stoffe verhalten.

Die bis dahin erhaltenen Ergebnisse möchte ich nun folgendermassen zusammenfassen:

1a. In verdünnten alkoholisch-wässerigen Lösungen (der untersuchten Neutralsalze und der Salzsäure[1])) ist der Einfluss des Alkoholgehaltes auf die molekulare Leitfähigkeit unabhängig von der Konzentration der Lösung.

Oder auch:

1b. Die molekulare Leitfähigkeit alkoholisch-wässeriger Lösungen wird aus derjenigen der äquivalenten wässerigen hergeleitet, durch Multiplikation mit einem Faktor, der für jeden Alkoholgehalt konstant ist.

Diesen Faktor wollen wir fortan F nennen; ein Index soll angeben, auf welchen Alkoholgehalt (in Vol. Prozenten) F sich bezieht.

Ehe ich dazu übergehe, die Konsequenzen der oben dargestellten Thatsachen näher zu besprechen, besonders mit Hinsicht auf die Dissociationsverhältnisse, will ich erstens auf einige Regelmässigkeiten hinweisen, welche den Tabellen 20, 21, 22, 23, 24, 26 entnommen sind, sodann auf einige Komplikationen. Ich stelle in der nachstehenden Tabelle 30, die Werte von F für KCl, KJ, $NaCl$, HCl, $C_2H_3O_2Na$ bei den angeführten Temperaturen zusammen.

Tabelle 30.

	F_{10}	F_{20}	F_{30}	F_{40}	F_{50}
KJ (18°)	—	0·57	—	0·37	—
KJ (25°)	0·73	0·57	0·47	0·40	0·35
KCl (25°)	0·73	0·57	0·47	0·40	0·35
$NaCl$ (25°)	0·75	0·59	0·49	0·41	0·37
HCl (25°)	0·75	0·60	0·48	0·40	0·32
$C_2H_3O_2Na$ (18°)	—	—	—	—	0·36

Das heisst: Bei den hier untersuchten Körpern hat der Zusatz des Alkohols denselben Einfluss auf die molekulare Leitfähigkeit.

Auch die Temperatur scheint keinen Einfluss auf F auszuüben; es werden indes noch spezielle Versuche in dieser Richtung

[1]) Das Gebiet 80% — 100% wird später besprochen werden.

nötig sein, um diesen, für sich wahrscheinlichen Schluss, vollkommen sicher zu stellen.

Ich wende mich nun zu den Komplikationen, welche nach Tab. 20 zwischen etwa 80 % und 100 % vorzuliegen scheinen.

Während die Werte von F bei Alkoholgehalten zwischen O und 100 % in jeder Vertikalspalte in allen Fällen, wo $V < 512$ abnehmen, ersieht man aus Tabelle 20 gleichfalls, dass bei $V = 512$ die *F*-Werte annähernd konstant bleiben und oberhalb $V = 512$ mit zunehmendem Alkoholgehalt ansteigen.

Dieses ist auf das Verhalten der Lösungen, welches (auf Seite 31) näher auseinandergesetzt ist, zurückzuführen und findet sich in den Zahlen der Tabelle 14 zurück, aus welcher ja die Tabelle 20 hergeleitet worden ist.

Eine nähere Untersuchung ist schon geplant, um zu ermitteln, bei welchem Alkoholgehalt diese Komplikation eintritt. Auch ist dann zu ermitteln, inwiefern bei weiteren Verdünnungen ($V = 4096$ .... 10000) die F-Werte für jede Horizontalreihe konstant bleiben.

Es sind ja für $V = 1024$ und 2048 die F-Werte (zwischen 80 % und 100 %) konstant geworden, während dieselben zwischen $V = 64$ und $V = 512$ einen deutlich ausgesprochenen steigenden Gang zeigen.

Ich gehe nun dazu über, aus dem Satze 1[b] auf Seite 39 einige Konsequenzen herzuleiten, welche, wie mir scheint, für Schlüsse über die Dissociation in alkoholisch-wässeriger Lösung von Wichtigkeit sein dürften.

Der genannte Satz ergiebt:

1c. Die Grenzwerte der molekularen Leitfähigkeit in alkoholisch-wässerigen Lösungen lassen sich aus dem Grenzwerte der molekularen Leitfähigkeit der betreffenden wässerigen Lösungen herleiten durch Multiplikation mit einem Faktor, der für jeden Alkoholgehalt einen bestimmten Wert hat.

Praktisch hat der hier aufgestellte Satz folgende Bedeutung:

Um den Grenzwert in einer alkoholisch-wässerigen Lösung zu ermitteln, welche ja der Messung ziemlich erhebliche Schwierigkeiten bietet wegen der grossen Widerstände, um welche es sich bei hohen Verdünnungen handelt, braucht man nur F zu ermitteln in einem Gebiete, das den Messungen leicht zugänglich ist, und kann dann den Grenzwert finden,

durch Multiplikation des Grenzwertes der betreffenden Substanz in Wasser mit diesem Faktor.

Nennen wir μ_∞ den Grenzwert der molekularen Leitfähigkeit für *JK* in Wasser bei 18° (von Kohlrausch ist dieser Wert auf 121·6 festgestellt worden), so ergiebt Tabelle 20 für die wässerig-alkoholischen Lösungen dieser Substanz bei 18°.

Tabelle 31.

% Alkohol	Grenzwert der molek. Leitfähigkeit
0	$\mu_\infty \times 1 = 121{\cdot}6$
20	$\mu_\infty \times 0{\cdot}572 = 69{\cdot}5$
40	$\mu_\infty \times 0{\cdot}371 = 45{\cdot}1$
60	$\mu_\infty \times 0{\cdot}311 = 37{\cdot}8$

Berechnet man den Wert des Dissociationsgrades α nach der Formel

$$\alpha = \frac{\mu_v}{\mu_\infty},$$

d. h. **geht man aus von dem Postulate der Dissociationstheorie**, dass bei Lösungen von Elektrolyten in sehr hoher Verdünnung sämmtliche Molekeln zerfallen sind, so ist von vornherein zu ersehen, dass α in äquivalenten wässerigen und alkoholischen Lösungen denselben Wert hat.

Es ist ja dann:

$$\alpha_{\text{Alk. Wasser}} = \frac{F\mu_v \text{ (Wasser)}}{F\mu_\infty \text{ (Wasser)}} = \alpha_{\text{Wasser}}.$$

Sehr grosse Zusätze von Alkohol hätten demnach keinen Einfluss auf den Dissociationsgrad der gelösten Substanz[1]).

Für stark dissociierte Körper ist schon von Arrhenius[2]) auf ein derartiges Verhalten hingewiesen worden, wo es kleine Zusätze von Alkohol betrifft.

Aus den Sätzen 1c und 1 lässt sich ableiten:

Diejenigen Substanzen, welche dem Verdünnungsgesetze in wässeriger Lösung folgen, folgen demselben auch in alkoholisch-wässeriger Lösung und umgekehrt.

Hierzu wäre noch zu bemerken, dass diejenigen Substanzen, welche sich der Formel von Rudolphi (siehe S. 7) anpassen, dieses auch in wässerig-alkoholischer Lösung thun würden. Gilt nämlich für eine gewisse

---

[1]) Es ist nur die Rede von Lösungen in Alkohol-Wassergemischen bis 60 Vol. % Alkohol.

[2]) Diese Zeitschr. **9**, 500 (1892).

Substanz in wässeriger Lösung der Ausdruck:

$$K = \frac{\alpha^2}{V(1-\alpha)},$$

so gilt in alkoholisch-wässeriger Lösung, da

$$\alpha_1 = \frac{F\mu_v}{F\mu_\infty} = \alpha \text{ ist},$$

gleichfalls

$$K_1 = \frac{\alpha^2}{V(1-\alpha)} = K,$$

wo die gestrichelten Werte sich auf die Alkohol-Wassergemische beziehen.

So könnte man mit Hinsicht auf Rudolphis Formel schreiben:

$$K = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)\sqrt{V}}$$

$$\alpha_1 = \frac{F\mu_v}{F\mu_\infty} = \alpha,$$

somit:

$$K_1 = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)\sqrt{V}} = K.$$

Die oben erwähnten Versuche anderer Autoren und die unsrigen würden also, ausgehend von dem Postulat der Dissociationstheorie, für eine grosse Anzahl von Fällen ergeben, dass der Dissociationsgrad in wässerigen Lösungen und in Alkohol-Wassergemischen (bis zu 60 Vol. %, Alkohol) der nämliche sei.

Gegen dieses Ergebnis machen sich nun verschiedene Thatsachen geltend, welche eine solche Annahme durchaus unzulässig erscheinen lassen.

Ich nenne hier z. B. die Versuche von Kablukow und Zacconi, welche zeigten, dass ein Zusatz von Alkohol die Inversionsgeschwindigkeit des Rohrzuckers in wässeriger Lösung durch *HCl* bedeutend verringert.

Versuche, welche ich selbst in dieser Richtung angestellt habe, werde ich demnächst veröffentlichen. Dieselben bestätigen die Erfahrungen der genannten Autoren.

Da nun diese Geschwindigkeit der Anzahl freier Wasserstoffionen proportional ist[1]), so ergiebt sich aus diesen Versuchen, dass der Alkoholzusatz die Dissociation der Salzsäure zurückdrängt.

---

[1]) Siehe auch die kürzlich erschienene Arbeit von W. Palmaer, Diese Zeitschrift **22**, 494 (1897); Trevor, Diese Zeitschr. **10**, 330 (1892).

Folgende Tabelle ist der Arbeit von Kablukow und Zacconi entnommen[1]):

Tabelle 32.

Inversionskonstante (mit *HCl* $^1/_2$-norm. bei 25°).

In Wasser	21·30
„ 10 Vol. % Alkohol	20·80
„ 20 „ „ „	20·11
„ 30 „ „ „	18·68
„ 40 „ „ „	17·61
„ 50 „ „ „	16·66

Diesem Thatbestand gegenüber drängt sich die Frage auf: Ist das elektrische Leitungsvermögen ein richtiges Mass zur Beurteilung der elektrolytischen Dissociation in Lösungen? Ich erinnere daran, dass Nernst diese Frage schon stellte angesichts der Abweichungen bei wässerigen Lösungen von Neutralsalzen, Säuren und Basen von dem Verdünnungsgesetz. Auch van Laar spricht sich in dieser Richtung aus[2]).

Wo es Lösungen in Alkohol-Wassergemischen gilt, glaube ich auf Grund der in dieser Arbeit ausgeführten Versuche diese Frage verneinend beantworten zu dürfen. Weitere Versuche werden nötig sein, um zu erforschen, für welche Stoffe diese Auffassung aufrecht erhalten werden kann.

VI. Zusammenstellung der hauptsächlichsten Ergebnisse dieser Arbeit.

1. Es sind bei 18° die molekularen Leitfähigkeiten einiger Substanzen in Alkohol-Wassergemischen von 0—100 Vol. % und bei Verdünnungen zwischen $V = 64$ und $V = 1000$ bestimmt worden. Dieses geschah bei 18°, weil, wie Vorversuche gezeigt hatten, die Messungen bei höherer Temperatur unsicher sind infolge der Einwirkung vom Platinschwarz der Elektroden auf den Alkohol.

Die Messung der sehr grossen Widerstände wurde ermöglicht durch Benutzung eines Präzisionsrheostaten mit Wicklung nach Chaperon und eines Kondensators nach Kohlrausch.

2. Meine Messungen ergaben:

I. Wird in einer äthyl-alkoholischen Lösung von Jodkalium ein Teil des Alkohols durch Wasser ersetzt, so kann

---

[1]) Siehe Referat in Berichte d. d. chem. Ges. **25**, 499 (1892); Inaugural-Dissertation von Kablukow (Petersburg 1891), Seite 204 ff.

[2]) Diese Zeitschr. **18**, 271.

hierdurch die molekulare Leitfähigkeit der Lösung erhöht oder erniedrigt werden; es ist dieses abhängig von der Konzentration des Salzes und des Alkohols in der ursprünglichen Lösung.

Es wurde an einer Reihe von stark dissociierten Stoffen bei verschiedenen Temperaturen folgendes Gesetz in weitem Umfang gültig befunden:

IIa. In verdünnten alkoholisch-wässerigen Lösungen ist der Einfluss des Alkoholgehaltes auf die molekulare Leitfähigkeit unabhängig von der Konzentration der Lösung.

Oder auch:

IIb. Die molekulare Leitfähigkeit alkoholisch-wässeriger Lösungen wird aus derjenigen der äquivalenten wässerigen hergeleitet durch Multiplikation mit einem Faktor, der für jeden Alkoholgehalt konstant ist.

Dieser Satz bestätigte sich bei Umrechnung vieler in der Litteratur vorhandener Daten, welche zu anderen Zwecken bestimmt worden waren. Es scheint mir vorsichtig, diesen Satz bis auf weiteres auf stark dissociierte Körper zu beschränken.

III. Die Grenzwerte der molekularen Leitfähigkeiten in alkoholisch-wässerigen Lösungen lassen sich aus dem Grenzwert der molekularen Leitfähigkeiten der betreffenden wässerigen Lösungen herleiten durch Multiplikation mit einem Faktor, der für jeden Alkoholgehalt einen bestimmten Wert hat.

IV. Eine weitere Diskussion der erhaltenen Resultate führt zu dem Schluss, dass in Lösungen in Alkohol-Wassergemischen die elektrische Leitfähigkeit kein ganz richtiges Mass für den Dissociationsgrad ist.

Nachschrift.

Als die vorliegende Arbeit bereits bei der Batavischen Gesellschaft für experimentelle Philosophie zu Rotterdam eingereicht war, kam mir eine Arbeit von Walker und Hambly zu Gesicht, welche sich mit der Bestimmung der Leitfähigkeit des Diäthylammoniumchlorids in Alkohol-Wassergemischen beschäftigt[1]). Die dort untersuchten Ver-

[1]) Transactions of the Chem. Society p. 61 (1897). Meinem Freunde, Herrn Dr. Bredig, welcher meine Aufmerksamkeit auf diese Abhandlung lenkte, meinen besten Dank.

dünnungen des betreffenden Körpers liegen in dem Intervall $V = 10$ bis $V = 320$. Auch hier finden sich die nämlichen Beziehungen, wie z. B. beim Jodkalium (vergl. Tab. 20), wie folgende Tabelle zeigt:

Tabelle 33.

Diäthylammoniumchlorid bei 25° (Walker und Hambly, Chem. Soc. 72. 1897).

Vol. % Alkohol	$V = 10$	$V = 20$	$V = 40$	$V = 80$	$V = 160$	$V = 320$
0	100	100	100	100	100	100
10·1	77	77	77	77	77	77
30·7	48	49	49	49	49	49
49·2	35	36	37	37	38	38
72·0	28	29	31	32	33	34
90·3	20	22	25	27	29	32
99·0	15	17	20	23	27	30

Unsere Tabellen 20 bis 27 weisen weiter darauf hin, dass die Bemerkung von Walker und Hambly: „the case of potassiumiodide is probably an isolated one," nicht zutrifft.

Amsterdam, Chem. Universitätslaboratorium,
Dezember 1896--1897.

Studien über Schwefelmetallelektroden.

Von

Isidor Bernfeld.

(Mit 1 Figur im Text.)

Inhalt: Einleitung. — I. Teil: Qualitative Untersuchungen. — II. Teil: Quantitative Untersuchungen. — III. Teil: Elektrometrische Messungen; Versuchsanordnung; Herstellung der Elektroden; Versuche mit Schwefelbleielektroden; Versuche mit Schwefelsilberelektroden; Versuche mit Schwefelwismutelektroden; Bestimmung der Löslichkeit von Schwefelsilber, Schwefelblei und Schwefelwismut.

Einleitung.

In der Metallraffination hat in den letzten Jahren das elektrochemische Verfahren einen ausserordentlichen Aufschwung genommen. Die auf elektrochemischem Wege dargestellten Metalle haben wegen ihrer bedeutend grösseren Reinheit im Vergleich mit den im Hüttenprozess gewonnenen verbreitetste Anwendung gefunden. Wegen der durch die grössere Reinheit bedingten besseren Leitfähigkeit für Elektrizität werden z. B. alle die ungeheuren Kupfermengen, die im elektrischen Betriebe als Leitungsdrähte etc. verwendet werden, auf elektrochemischem Wege hergestellt.

Für die Kupfergewinnung kommen in erster Linie die sulfidischen Erze ihrer grossen Verbreitung wegen in Betracht. Im allgemeinen besteht das Verfahren, aus diesen Erzen das reine Kupfer zu gewinnen, darin, dass zuvörderst durch einen umständlichen Röst- und Schmelzprozess ein Anodenmetall hergestellt wird, dessen Verunreinigungen nur Bruchteile eines Prozentes der Gesamtmetallmenge ausmachen. Diese Verunreinigungen bestehen vorwiegend aus Metallen, die an den chemischen Prozessen nur teilweise Anteil nehmen, und die mit dem Kupfer nicht chemisch verbunden sind. Während das Kupfer von der Oberfläche der Anode verschwindet, wird an der Stelle der fortgeschafften Kupferschicht anfangs ein geringer unlöslicher Rückstand zurückbleiben. Dieser Rückstand, aus Edelmetallen, Bleisuperoxyd, Kupferoxydul etc. bestehend, scheidet sich, da seine Menge im Vergleich zu der des Kupfers sehr gering ist, in wenig zusammenhängender Form ab. Er löst sich bald von der Anode ab und sammelt sich infolge seines hohen spezifischen Gewichtes am Boden des Zersetzungs-

gefässes als sogenannter Anodenschlamm. Die Anodenoberfläche erhält sich also ziemlich rein, und die geringen Mengen kurze Zeit anhaftender Verunreinigungen legen der Arbeit, da sie selbst leitende Substanzen sind, kaum ein Hindernis in den Weg.

Nun hat man in letzter Zeit Versuche unternommen, die darauf hinausgehen, sulfidische Erze ohne vorhergehende Zubereitung als Anodenmaterial zu verwenden. Ein auf dieser Grundlage von Marchese (D. R.-P. Nr. 22429 vom 2. Mai 1882) ausgearbeitetes Verfahren fand im Grossbetriebe auf den der „Società anonime Italiana di Miniere di Rome e di Eletrometallurgia" gehörigen Werken zu Casarza Verwendung. Schon nach kurzer Zeit zeigten sich jedoch unüberwindliche Schwierigkeiten, die das Verfahren als unbrauchbar erwiesen.

Der Hauptübelstand der Methode dürfte darin liegen, dass der mit dem Kupfer chemisch verbundene Schwefel während der Elektrolyse Reaktionen herbeiführt, die dem Fortgange derselben hinderlich sind. Ausserdem wissen wir, dass Erze und Kupferstein nicht nur Kupfer als lösliches Metall enthalten; wie wichtig es aber für einen Dauerbetrieb ist, dass ausser dem niederzuschlagenden Metalle möglichst wenig Fremdkörper mit in den Elektrolyten übergehen, ist aus den Arbeiten Kilianis (Berg- und Hüttenmännische Zeitung 1885, S. 249) bekannt.

Diese Erscheinungen gaben die Anregung zu der folgenden Arbeit über Schwefelmetallelektroden.

Es war zunächst meine Aufgabe, die bei der Elektrolyse mit Schwefelmetallelektroden an diesen, sowie im Elektrolyten auftretenden Erscheinungen zu erforschen. Diese Untersuchungen rein qualitativer Natur bilden den ersten Teil der Arbeit.

Ihnen schliessen sich im zweiten Teile quantitative Bestimmungen an; der dritte Teil beschäftigt sich mit Messungen elektromotorischer Kräfte.

I. Teil.

Qualitative Untersuchungen.

Die Anordnung bei der Ausführung der Versuche war folgende:

Als Elektrolysiergefässe wurden Glaströge benutzt, die in der Mitte vertikal durchgeschnitten worden waren, und deren beide Zellen durch ein Diaphragma getrennt waren. Als Diaphragmen thaten dünne Häute von Fischblase ihres geringen Widerstandes wegen sehr gute Dienste. Als Kittmasse wurde Siegellack verwendet. Eine Mischung von

Paraffin und Ceresin, welche auf die Schnittfläche gestrichen wurde, verhinderte ein Durchsickern der Lösung.

Die als Elektroden zur Verwendung kommenden Erze waren von den chemischen Fabriken von Dr. Th. Schuchardt-Görlitz, Dr. H. Merck-Darmstadt und Dr. H. König-Leipzig-Plagwitz bezogen worden und waren, wenn angängig, durch Bearbeiten mit der Laubsäge in geeignete Formen gebracht worden; in einigen Fällen, z. B. beim Bleiglanz, genügte wegen seiner quadratischen Struktur und seiner geraden Bruchflächen vorsichtiges Zerschlagen mit dem Hammer. Diesen Erzen standen Platinbleche gegenüber.

Als Stromquelle diente eine Batterie von 10 sogenannten Kupronelementen, wie sie die Firma Umbreit & Mathes, Leipzig, in verschiedenen Typen in den Handel bringt. Die Stromstärke konnte durch einen Regulierwiderstand beliebig geändert werden und wurde an einem in den Stromkreis eingeschalteten Ampèremeter abgelesen.

Zur Untersuchung kamen folgende Erze:

1. Bleiglanz
2. Magnetkies
3. Kupferkies
4. Buntkupfer
5. Schwefelkies
6. Schwefelantimon
7. Molybdänit
8. Schwefeleisen (künstlich).

Diese Erze kamen sowohl als Anoden, als auch als Kathoden in Anwendung.

Als Elektrolyte dienten

von Säuren: HCl, HNO_3, H_2SO_4,
von Basen: $NaOH$,
von Salzen: Na_2SO_4.

Von den mit diesen Elektroden erhaltenen Resultaten mögen nur diejenigen hier erwähnt werden, die bei sämtlichen untersuchten Erzen gleichmässig auftraten, die also für die Gruppe der Schwefelmetalle charakteristisch sind.

Schwefelmetall als Anode

in saurer Lösung:

Der metallische Bestandteil der Elektrode geht in Lösung. Der Schwefel bleibt bei kleinen Stromdichten als Überschuss an der Anode hängen; bei grösseren Stromdichten entsteht durch Oxydation an der Anode Schwefelsäure;

in alkalischer Lösung:

Das Metall wird in das Hydroxyd übergeführt. Der Schwefel wird durch alle Oxydationsstufen bis zur Schwefelsäure oxydiert.

Schwefelmetall als Kathode

in saurer Lösung:

An der Kathode entsteht Schwefelwasserstoff. Der metallische Bestandteil der Elektrode bleibt zurück; meistens Zerbröckeln der Erze;

in alkalischer Lösung:

Der Schwefel geht als Ion in Lösung; Bildung von Schwefelalkali. Der metallische Bestandteil bleibt als Schlamm zurück.

II. Teil.

Quantitative Untersuchungen.

Nachdem die qualitativen Versuche ein gleichmässiges Verhalten der untersuchten Schwefelmetalle ergeben hatten, schien es nicht notwendig, die qualitativen Bestimmungen auf sämtliche Erze auszudehnen. Bleiglanz erwies sich wegen seiner verhältnismässigen Reinheit am geeignetsten als Material für genaue Messungen, und so wurden die in diesem Kapitel beschriebenen Versuche lediglich mit Bleiglanzelektroden ausgeführt.

Um Elektroden von genau messbaren Dimensionen zu erhalten, liess ich mir in der Werkstatt von Fuess in Steglitz bei Berlin Erzstücke in Plattenform schleifen und konnte so die Dimensionen mit Hilfe des Mikrometers festlegen.

Es war zunächst interessant, einige Erfahrung über die spezifische Leitfähigkeit des Bleiglanzes zu sammeln. Resultate lagen noch nicht vor, und so versuchte ich dieselbe nach der Methode der Wheatstoneschen Brückenverzweigung zu bestimmen. Als Messinstrument diente das bekannte Siemenssche Universalgalvanometer. Grosse Schwierigkeiten bereitete es, einen möglichst zuverlässigen und bequemen Kontakt zwischen Erz und Elektroden herzustellen. Nachdem sich Pressen zwischen mit Zinnfolie belegte Kupferplatten wegen der allzugrossen Empfindlichkeit für Druckverschiedenheiten nicht bewährt hatte, kamen Quecksilberelektroden zur Verwendung. Das Erz tauchte mit beiden Enden in zwei mit Quecksilber gefüllte Näpfchen, in welche die Zuleitungsdrähte gebracht wurden.

Die Ergebnisse der Untersuchungen waren nun leider negativer Natur, da man nach Massgabe der Versuche von einer spezifischen

Leitfähigkeit überhaupt nicht sprechen kann, wenn nicht gleichzeitig Angaben über Richtung, Dauer etc. des Stromes vorliegen. Es zeigte sich nämlich, dass dasselbe Stück Bleiglanz seinen Widerstand mit der Richtung, Dauer und Stärke des hindurchgehenden Stromes änderte. Versuche, irgendwelche Gesetzmässigkeiten aufzufinden, führten zu keinem Resultate. Diese Erscheinungen sind nun schon längere Zeit bekannt. In Wied. Ann. **1**, 95 findet sich eine Arbeit von Braun, der sie zum Gegenstande eingehender Untersuchungen gemacht hat, und der meines Wissens zuerst auf die erwähnten Anomalien aufmerksam gemacht hat. Bald darauf erschien in den Compt. rend. **81** eine Abhandlung von Dufet, der auf Grund seiner Forschungen ein durchaus normales Verhalten der Schwefelmetalle in Bezug auf Richtung, Dauer und Stärke des Stromes konstatierte. Ausserdem ist noch eine Arbeit von Siemens zu nennen, der zu ähnlichen Resultaten wie Braun gelangt, der aber eine Abhängigkeit des Widerstandes von der Stromrichtung nur bei verschiedener Grösse der Elektroden findet, wonach der Strom leichter von einer kleineren zu einer grösseren Fläche fliessen sollte. Seitdem ist über diese merkwürdigen Erscheinungen, soviel ich weiss, nichts veröffentlicht worden. Meine Versuche können die Braunschen Resultate nur völlig bestätigen.

Weiterhin war die Thatsache von Interesse, dass der Widerstand des Bleiglanzes mit steigender Temperatur abnimmt.

Im allgemeinen nimmt ja bekanntlich der Widerstand der metallischen Leiter mit steigender Temperatur zu, während bei den Elektrolyten die Leitfähigkeit mit der Temperatur wächst. Ähnlich verhalten sich Schwefelsilber und Halbschwefelkupfer. Diese beiden werden aber durch den Strom in ihre Komponenten *Ag* und *S*, resp. *Cu* und *S* zerlegt, und ihr Verhalten ist durchweg das von reinen Elektrolyten. Diese beiden Körper sind nun ebenfalls, wie Bleiglanz, Schwefelmetalle, und so lag bei der Analogie ihres Verhaltens bei Temperaturveränderungen der Verdacht nahe, dass Bleiglanz ebenfalls den Strom elektrolytisch leiten würde. Um dies zu prüfen, wurde folgender Versuch gemacht.

Durch eine Bleiglanzplatte mit sehr schön glatten, parallelen Flächen, die zwischen Silberelektroden gepresst war, wurde ein Strom von ca. 1 Ampère Stärke 20 Stunden lang geschickt. Würde der Strom das Erz in seine Komponenten zerlegt haben, so hätte sich an der als Anode dienenden Silberplatte schwarzes Schwefelsilber zeigen müssen. Dies war aber auch bei wiederholten Versuchen nicht der Fall, und so muss angenommen werden, dass Bleiglanz metallisch leitet. Wir

haben also hier ein Analogon zur Kohle, die bekanntlich ebenfalls metallisch leitet und ebenfalls einen positiven Temperaturkoëffizienten besitzt.

Nachdem sich so die Unmöglichkeit herausgestellt hatte, die Leitfähigkeit des Bleiglanzes zu bestimmen, ging ich dazu über, eine von den bisher nur qualitativ behandelten Elektrolysen mit Schwefelmetallelektroden streng quantitativ durchzuführen. Am geeignetsten erschien wegen der Einfachheit der dabei auftretenden Reaktionen die Elektrolyse von Natronlauge mit Bleiglanz als Kathode gegen Platin als Anode. Der beobachtete Vorgang war der, dass an der Kathode der Schwefel als Ion in Lösung geht, so dass sich Na_2S bildet, während der metallische Bestandteil des Erzes zurückbleibt.

Die Aufgabe bestand nun darin, zu untersuchen, ob die bei einer gegebenen Stromstärke in einer gegebenen Zeit, also beim Durchgang einer bestimmten Anzahl Coulombs, in den Elektrolyten gegangenen Schwefel- und die zurückbleibende Bleimenge wirklich den nach den Forderungen des Faradayschen Gesetzes berechneten Mengen gleich sein würden.

Die Anordnung und Ausführung des Versuches war folgende:

Die zur Verwendung kommenden Bleiglanzstücke wurden mit Paraffin überzogen und nur an den Stellen blossgelegt, die der Wirkung des Stromes ausgesetzt werden sollten. Die Grösse der freigelegten Flächen wurde genau, womöglich mit Zuhilfenahme des Mikrometers, bestimmt. In den Boden einer kleinen Glasschale war eine der Dicke des zu untersuchenden Stückes entsprechende Öffnung angebracht worden; durch diese ragte die mit Paraffin befestigte Bleiglanzelektrode etwa 5 mm in das Innere der Schale. Die so geformte Kathode wurde auf einem Glasdreifuss in eine grössere Glasschale gesetzt. Die Stromzuführung vermittelte Quecksilber, das sich in der kleinen Schale befand. Eine mit Durchbohrungen für die Zuleitungsdrähte versehene Glasplatte bedeckte das Elektrolysiergefäss. In den Stromkreis waren ausserdem ein Ampèremeter, ein Regulierwiderstand nach Oettel mit Schleifkontakt und ein Kupfervoltameter eingeschaltet. Letzteres bestand aus einem Becherglas, in dem eine dicke, als Anode dienende elektrolytisch hergestellte Kupferplatte neben einer dünnen, als Kathode fungierenden leicht herausnehmbar angebracht war.

Die Kupferlösung bestand nach einem von Oettel (Chem.-Ztg. 543. 1893) angegebenen Rezepte aus

150 g Kupfervitriol,
50 g Schwefelsäure,

50 g Alkohol,
1000 g Wasser.

Ein mässiger Wasserstoffstrom sorgte für genügendes Mischen des Elektrolyten. Um die das Resultat beeinflussenden Oxydationsvorgänge an der Grenze zwischen Lösung und Atmosphäre zu beseitigen, wurde über den Elektrolyten Äther gebracht. Dieses Voltameter war vorher mit einem im Gebrauch befindlichen verglichen worden und hatte mit diesem übereinstimmende Resultate ergeben.

Die quantitative Bestimmung des durch den Strom zersetzten Bleisulfids geschah folgendermassen:

Durch Behandeln des Elektrolyten mit überschüssigem Brom wurde der als Ion in Lösung gegangene Schwefel zu Schwefelsäure oxydiert, welche als $BaSO_4$ bestimmt wurde.

Die Bleibestimmung, resp. die Trennung des Bleies von dem unzersetzten Schwefelblei verursachte grosse Schwierigkeiten. In der Annahme, dass die Elektrode nur an der Oberfläche reduziert worden sei, hoffte ich anfangs, durch mechanisches Schaben und Kratzen die gesamte reduzierte Bleimenge nebst etwas Schwefelblei von der Elektrode entfernen zu können. Es stellte sich jedoch bald heraus, dass der Elektrolyt durch Spalten in das Innere des Erzes gedrungen war, und dass also die bisher angewandte Methode viel zu kleine Werte liefern musste. Es blieb somit nichts anderes übrig, als die ganze Elektrode mit rauchender Salpetersäure, deren Wirkung durch Zusatz von etwas Kaliumnitrit noch bedeutend gesteigert worden war, zu behandeln, bis sämtliches Bleisulfid in Bleisulfat und sämtliches metallisches Blei in Bleinitrat übergegangen war. Zog man also jetzt nach Abdampfen bis zur Trockne den Rückstand mit Wasser aus, so ging nur das Bleinitrat in Lösung, in der das Blei elektrolytisch als PbO_2 bestimmt werden konnte.

Die Genauigkeit dieser Methode, Blei von Schwefelblei zu trennen, war vorher durch eine grössere Anzahl von Kontrollversuchen, bei denen die vorhandene Bleimenge bekannt war, aufs eingehendste geprüft und als zu guten Resultaten führend erprobt worden. Folgende Zahlen (Tabelle 1) mögen als Belege dienen.

In Tabelle 2 teile ich die Zahlen mit, die ich auf die angegebene Weise mit Bleiglanzkathoden erhalten habe. Wie man daraus ersehen kann, stimmen die durch den Strom umgesetzten Schwefel- und Bleimengen vorzüglich mit den nach dem Faradayschen Gesetze berechneten überein.

Tabelle 1.

Quantitative Trennung bekannter Bleimengen von einem Gemenge mit Schwefelblei.

Nr.	Angewandte Menge *Pb*	Gefundene Menge PbO_2	Daraus berechnete Menge *Pb*
1	0·8659	1·0014	0·8670
2	0·4291	0·4971	0·4305
3	0·5294	0·6127	0·5308
4	0·5075	0·5879	0·5093

Tabelle 2.

Schwefelblei als Kathode gegen Platin in $^1/_1$-norm. Natronlauge.

1.	2.	3.	4.	5.		6.		7.		
Nr.	Stromstärke	Benetzte Fläche der Kathode in mm²	Im Voltameter abgeschied. Kupfer in g	Schwefel		Blei		Die unter 4, 5a und 6a angegebenen Werte dividiert durch die Äquivalentgewichte von		
				a gefund.	*b* berechn.	*a* gefund.	*b* berechn.	*Cu*	*S*	*Pb*
1	0·4	602	0·651	0·332	0·330	2·151	2·127	1·03	1·04	1·04
2	0·4	1070	0·575	0·290	0·291	1·894	1·880	0·91	0·90	0·92

III. Teil.

Elektrometrische Messungen.

Nach den in den vorhergehenden Kapiteln behandelten Versuchen ging ich zu Bestimmungen von elektromotorischen Kräften über. Diese Untersuchungen hatten ein gewisses Interesse, da man a priori nicht wissen konnte, wie sich diese Elektroden bethätigen würden.

Wir teilen die Elektroden in umkehrbare und in nicht umkehrbare oder polarisierbare Elektroden ein. Halten wir uns nun nicht allzu streng an die für umkehrbare Elektroden gültige Definition, nach welcher sich ihre Beschaffenheit beim Stromdurchgange in beliebiger Richtung nicht ändern darf[1]), so können wir die Schwefelmetallelektroden in diese Gruppe einreihen. Nach der Nernstschen Auffassung haben wir nun wiederum zwei verschiedene Gattungen von umkehrbaren Elektroden zu unterscheiden, und zwar:

1. Umkehrbare Elektroden erster Art, oder Elektroden umkehrbar bezüglich des Kations; d. h. ein Metall in der Lösung eines seiner Salze; z. B. *Zn* in $ZnCl_2$; *Cu* in $CuSO_4$ u. s. w.

2. Umkehrbare Elektroden zweiter Art, oder Elektroden umkehrbar bezüglich des Anions; d. h. ein Metall, das in eine gesättigte Lösung

---

[1]) Vergl. Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) II, 816.

eines seiner schwerlöslichen Salze in Gegenwart eines zweiten, löslichen Salzes mit identischem Anion eintaucht; z. B. *Hg* in *HgCl* und *KCl*; *Ag* in *AgCl* und *KCl* u. s. w.

Ostwald hat zwar darauf hingewiesen, dass sich die unter 2 genannten Elektroden von den gewöhnlichen Metallelektroden, die in die Lösung eines ihrer Salze tauchen, nicht unterscheiden, wir wollen aber trotzdem diese Einteilung der besseren Übersicht wegen beibehalten.

In welche Unterabteilung nun unsere Schwefelmetallelektroden gehören, sollen die in den nächsten Kapiteln angestellten Erörterungen ergeben. Die Versuche wurden mit PbS, mit Ag_2S und mit Bi_2S_3 ausgeführt.

Versuchsanordnung.

Für die Messungen wurde die wohlbekannte Poggendorffsche Kompensationsmethode zu Grunde gelegt. Die bei dieser Methode zur Anwendung kommenden Apparate sind nach der von Ostwald in seinem Hand- und Hilfsbuch S. 253ff. angegebenen Anordnung in der Hauptsache ein Kapillarelektrometer, ein Widerstandskasten, ein Arbeitselement, ein Vergleichselement von konstanter Spannung und eine Normalelektrode.

Der Ausschlag des Meniskus in der Kapillare betrug bei einer Potentialdifferenz von 0·01 Volt ca. 10 Skalenteile, so dass mit grosser Genauigkeit eine Ablesung bis zu 0·001 Volt erfolgen konnte. Als Stromquelle diente ein Leclanchéelement, dessen elektromotorische Kraft von 1·30 Volt verhältnismässig konstant blieb; als Vergleichselement ein Westonelement, dessen Vorzüge vor dem Clarkelement ja bekannt sind. Der Widerstandskasten war nach den Angaben Ostwalds angefertigt. Die Spulen mit den Manganinwickelungen waren vor der Kalibrierung mit Rücksicht auf die viele Verwendung des Apparates in mit Schwefelwasserstoffgas erfüllten Räumen, mit Paraffin überzogen worden, um sie widerstandsfähiger zu machen. Wie schon oben erwähnt, wurden die Schwefelmetallelektroden gegen die Normalelektrode gemessen. Diese war vom Quecksilber-Kalomeltypus und nach dem von Ostwald angegebenen Muster. Ihr Potential wurde des öfteren mit dem anderer in Gebrauch befindlichen Normalelektroden verglichen und ausserdem wiederholt durch Gegenüberstellung einer Elektrode von konstantem Potentiale gemessen. Es war dies die Neumannsche Kadmiumamalgamelektrode in $^1/_1$-norm. Kadmiumsulfatlösung. Ein öfteres Vergleichen schien notwendig, da sämtliche Normalelektroden schon nach kurzer Benutzung durch Schwefelquecksilber verunreinigt

waren. Es zeigte sich jedoch, dass Elektroden, deren Kalomel schon von einer Schicht Hg_2S bedeckt waren, noch immer dasselbe Potential zeigten, wie vorher, eine Erscheinung, die ihre Erklärung in der Thatsache findet, dass die Löslichkeit und daher auch das Potential des Kalomels bedeutend höher ist als das des Schwefelquecksilbers, wie von Behrend (diese Zeitschrift **11,** 461) nachgewiesen worden ist.

Herstellung der Elektroden.

Die erste Aufgabe bestand nun darin, Elektroden herzustellen, die gegen denselben Elektrolyten stets dasselbe Potential oder gegen zwei verschiedene Elektrolyte stets denselben Unterschied der Potentiale zeigten. Ausserdem mussten sie Werte geben, die schon nach möglichst kurzer Zeit konstant blieben.

Die ersten Versuche wurden mit Elektroden unternommen, die durch Schleifen und Polieren aus Bleiglanzstücken hergestellt worden waren. Leider ergaben sich mit ihnen keine genügend untereinander übereinstimmenden Werte, wie folgende Tabelle zeigt. Auch die Unmöglichkeit, in Form und Grösse übereinstimmende Stücke herzustellen, zwangen mich, das Arbeiten mit Bleiglanzelektroden aufzugeben.

Tabelle 3.

Bleiglanz in $^1/_1$-norm. Na_2S + etwas $Pb(C_2H_3O_2)_2$.

Min. nach 1. Ablesung	Elektrode 1 elektrom. Kraft in Volt		Elektrode 2 elektrom. Kraft in Volt		Elektrode 3 elektrom. Kraft in Volt		Elektrode 4 elektrom. Kraft in Volt	
	beobachtet	absolut	beobachtet	absolut	beobachtet	absolut	beobachtet	absolut
0	0·773	0·213	0·777	0·217	0·770	0·210	0·775	0·215
2	0·769	0·209	0·762	0·202	0·772	0·212	0·774	0·214
5	0·764	0·204	0·761	0.201	0·767	0·207	0·769	0·209
10	0·759	0·199	0·759	0·199	0·766	0·206	0·764	0·204
20	0.751	0·191	0·755	0·195	0·759	0·199	0·760	0·200
30	0·744	0·184	0·751	0·191	0·754	0·194	0·758	0·198
60	0·741	0·181	0·748	0·188	0·752	0·192	0·755	0·195

Die Potentiale sinken fortwährend weiter.

Ich versuchte nun, Schwefelbleielektroden künstlich herzustellen. Zuerst hoffte ich, durch starkes Pressen von gepulvertem Schwefelblei zum Ziele zu gelangen. Die auf diese Weise hergestellten Stücke zerfielen jedoch im Elektrolyten. Dann nahm ich Bleiplatten, brachte sie in heisse Salpetersäure, bis sich die Oberfläche gelockert hatte, und tauchte sie dann in Schwefelwasserstoffwasser, so dass sich Schwefelblei bilden musste. Der Überzug war aber nicht dauerhaft, und vor allem waren die mit diesen Elektroden erhaltenen Werte nicht befriedigend.

Endlich gelang es nach anderweitigen vergeblichen Versuchen, Elektroden von der gewünschten Beschaffenheit herzustellen. Gleichgrosse und -dicke Bleistäbchen wurden mit Glaspapier gut gereinigt und in einer normalen Na_2S-Lösung als Anode einem Platinbleche gegenüber der Wirkung eines Stromes von 0·15 Amp. zwei Minuten lang ausgesetzt. Der Überzug war genügend stark und haltbar. Zum Ausgleich blieben die Elektroden in Kontakt miteinander über Nacht stehen. Um etwaige das Potential beeinflussende Oxydationsvorgänge an der Berührungsfläche von Elektrolyt und Atmosphäre zu vermeiden, wurde die Elektrode zum Teil mit Asphaltlack überzogen.

Um zu prüfen, wie weit ihre Potentiale gegen denselben Elektrolyten untereinander übereinstimmten, wurden je zwei in $^1/_{10}$-norm. Na_2S gegenüber gestellt und mit dem Elektrometer verbunden. Im ersten Augenblicke war meistens ein Zucken der Quecksilbersäule zu beobachten, aber schon nach höchstens einer Minute war bei der Mehrzahl eine Veränderung in der Stellung des Meniskus nicht mehr zu bemerken. Gewöhnlich stellte ich mir gleichzeitig eine grössere Anzahl Elektroden her, indem ich mehrere Bleistangen in eine Klammer presste und sie als eine Elektrode in die Na_2S-Lösung brachte. Zur Benutzung kamen nur diejenigen, welche untereinander keine messbare Potentialdifferenz zeigten. Die am ersten Tage mit diesen Elektroden erhaltenen Werte waren höher als die späteren, so dass die Elektroden erst 24 Stunden nach der Herstellung zur Verwendung kommen konnten. Diese Elektroden gaben zwar untereinander sehr gut übereinstimmende Werte, setzten sich jedoch leider mit dem Elektrolyten überhaupt nicht ins Gleichgewicht, sondern änderten ihr Potential mit der Zeit fortwährend. Wie untenstehende Tabelle zeigt, waren diese Änderungen anfangs zwar ziemlich bedeutend, wurden aber bald geringer und zeigten vor allen

Tabelle 4.

Schwefelblei in $^1/_2$-norm. Na_2S + etwas $Pb(C_2H_3O_2)_2$.

Min. nach 1. Ablesung	Elektrode 1 elektrom. Kraft in Volt		Elektrode 2 elektrom. Kraft in Volt		Elektrode 3 elektrom. Kraft in Volt		Elektrode 4 elektrom. Kraft in Volt	
	beobachtet	absolut	beobachtet	absolut	beobachtet	absolut	beobachtet	absolut
0	0·734	0·174	0·732	0·172	0·732	0·172	0·733	0·173
5	0·738	0·178	0·738	0·178	0·739	0·179	0·737	0·177
10	0·739	0.179	0·739	0·179	0·740	0·180	0·738	0·178
15	0·740	0·180	0·740	0·180	0·742	0·182	0·740	0·180
20	0·741	0·181	0·740	0·180	0·742	0·182	0·742	0·182
30	0·742	0·182	0·741	0·181	0·744	0·184	0·744	0·184
45	0·743	0·183	0·742	0·182	0·745	0·185	0·745	0·185
120	0·746	0·186	0·746	0·186	0·748	0·188	0·748	0·188

Dingen eine derartige Regelmässigkeit, dass man keine grossen Fehler zu befürchten brauchte, wenn man Werte miteinander verglich, die gleichen Zeitintervallen entsprachen.

Die ersten Versuche wurden mit diesen Elektroden ausgeführt und ergaben auch Resultate, die zwar nicht befriedigend genannt werden können, die aber doch einen genügenden Einblick in die Vorgänge gestatten, die sich an den Elektroden und im Elektrolyten abspielen. Diese in einem späteren Kapitel näher zu erörternden Erwägungen zeigten bald den Weg, um zu konstanten Werten zu gelangen. Es lag also nicht an den Elektroden, sondern an Veränderungen des Elektrolyten durch Verdampfen oder Oxydation von H_2S. Diese Veränderungen des Elektrolyten, welche die Unterschiede in den Potentialen bedingten, konnten durch Einleiten von Schwefelwasserstoff beseitigt werden, und jetzt zeigten sich vollkommen konstante und untereinander bestens übereinstimmende Werte. Die Zahlen der folgenden Tabelle mögen als Belege dafür dienen.

Tabelle 5.

PbS in $^1/_1$-norm. *NaHS*; Einleiten von H_2S.

Minuten nach erster Ablesung	Elektrode 1 elektrom. Kraft in Volt		Elektrode 2 elektrom. Kraft in Volt		Elektrode 3 elektrom. Kraft in Volt	
	beobachtet	absolut	beobachtet	absolut	beobachtet	absolut
0	0·5670	0·0070	0·5670	0·0070	0·5670	0·0070
3	0·5670	0·0070	0·5670	0·0070	0·5671	0·0071
5	0·5669	0·0069	0·5670	0·0070	0·5669	0·0069
10	0·5669	0·0069	0·5670	0·0070	0·5670	0·0070
30	0·5669	0·0069	0·5669	0·0069	0·5670	0·0070
60	0·5669	0·0069	0·5669	0·0069	0·5670	0·0070
120	0·5669	0·0069	0·5669	0·0069	0·5670	0·0070
360	0·5669	0·0069	0·5669	0·0069	0·5670	0·0070

Die Schwefelsilberelektroden wurden auf ganz analoge Weise hergestellt, indem reine Silberdrähte als Anoden gegen Platin in $^1/_1$-norm. Na_2S-Lösung eine Minute lang einem Strome von 0·1 Amp. ausgesetzt wurden. Wurde bei den Messungen Schwefelwasserstoff eingeleitet, so waren die Potentiale, wie aus nebenstehender Tabelle 6 zu ersehen ist, sofort konstant und stimmten untereinander vorzüglich überein.

Die mit den natürlichen Bleiglanzstücken als Elektroden gemessenen Potentialunterschiede waren durchweg um ca. 0·02 Volt kleiner als die mit künstlich dargestellten erhaltenen. Bildet man also eine Kette aus den beiden verschiedenen Elektroden, so geht der positive Strom in dem Elektrolyt vom künstlichen zum natürlichen Schwefelblei; es werden

Tabelle 6.

Schwefelsilber in $^1/_1$-norm. *NaHS*. Einleiten von H_2S.

Minuten nach erster Ablesung	1. Elektrode elektrom. Kraft in Volt		2. Elektrode elektrom. Kraft in Volt		3. Elektrode elektrom. Kraft in Volt	
	beobachtet	absolut	beobachtet	absolut	beobachtet	absolut
0	0·740	0·180	0·740	0·180	0·741	0·181
5	0·739	0·179	0·738	0·178	0·738	0·178
7	0·739	0·179	0·738	0·178	0·738	0·178
10	0·739	0·179	0·738	0·178	0·738	0·178
15	0·739	0·179	0·738	0·178	0·738	0·178
20	0·739	0·179	0·738	0·178	0·738	0·178
40	0·739	0·179	0·738	0·178	0·738	0·178
45	0·739	0·179	0·738	0·178	0·738	0·178
60	0·739	0·179	0·738	0·178	0·738	0·178
120	0·739	0·179	0·738	0·178	0·738	0·178

demnach Schwefelionen umgekehrt gehen, und künstliches Schwefelblei wird sich auf Kosten des natürlichen bilden. Diese Folgerung widerspricht durchaus den Erwartungen. Nach den allgemeinen Anschauungen nimmt man an, dass von zwei Körpern derselben Zusammensetzung die von der Natur gelieferte Form stabiler sein müsse, als die künstlich dargestellte. In dem besprochenen Falle ist aber die künstliche die stabilere Form. Die Thatsache nun, dass Bleiglanz, wie jedes Erz Beimengungen enthält, und also nicht einheitlich aus *PbS* besteht, könnte zu der Annahme führen, dass es diese Verunreinigungen sind, die das Potential beeinflussen.

Ich halte diesen Einwand aber aus folgendem Grunde nicht für stichhaltig. Als Versuchsmaterial wurden Bleiglanzerze verwendet, die ich, wie schon eingangs bemerkt, von drei verschiedenen Quellen bezogen hatte, und deren Fundorte, wie aus den Mitteilungen der betreffenden Firmen zu entnehmen war, verschieden waren. Man kann daher wohl voraussetzen, dass die Beimengungen in den verschiedenen Fällen sowohl qualitativ wie quantitativ verschieden waren. Die bei den Potentialbestimmungen mit Bleiglanzelektroden erhaltenen Werte zeigten nun zwar keine derartige Übereinstimmung, dass ein weiteres Arbeiten mit ihnen angängig gewesen wäre, jedoch waren die Abweichungen immer noch in zu engen Grenzen, als dass es wahrscheinlich wäre, dass sie durch die in den verschiedenen Fällen qualitativ wie quantitativ verschiedenen Beimengungen bedingt wären.

Eine Erklärung dieser unerwarteten Verhältnisse steht daher noch aus.

Versuche mit *PbS*-Elektroden.

Die elektromotorische Kraft eines Elementes lässt sich im allgemeinen aus vier Gliedern berechnen, die einzeln den Potentialunterschied zwischen den vier Berührungsflächen der heterogenen Bestandteile des Systemes repräsentieren. Diese bestehen bekanntlich zwischen

1. Metall und Flüssigkeit,
2. Flüssigkeit und Flüssigkeit,
3. Flüssigkeit und Metall,
4. Metall und Metall.

Diese Potentiale an den vier Berührungsflächen reduzieren sich auf drei untereinander verschiedene, da die unter 1. und 3. genannten derselben Kategorie angehören. Das Potential an der Berührungsfläche der beiden Metalle soll, da es wahrscheinlich von Null nicht viel verschieden ist, ausser Betracht gelassen werden.

Der Potentialunterschied an der Berührungsfläche der beiden Elektrolyte besitzt zwar im allgemeinen einen etwas grösseren, aber doch immerhin verhältnismässig kleinen Wert. Die Theorie dieser Konzentrations-, resp. Diffusionsketten ist, wenigstens für vollständig dissociierte binäre Elektrolyte von Nernst und Planck entwickelt und befriedigend bestätigt worden. Das Potential dieser Ketten hängt in erster Linie von dem Unterschiede der Wanderungsgeschwindigkeiten des Kations und Anions in den Lösungen ab. Durch geeignete Wahl der Elektrolyte, bei denen die Wanderungsgeschwindigkeiten der beiden Ionen gleich gross sind, kann man den Wert dieses Potentiales bedeutend reduzieren. Wie schon erwähnt, wurden im folgenden meistens nur die Unterschiede der Messungen gegen die Normalelektrode in Betracht gezogen, so dass die Fehlerquelle auf diese Weise eliminiert werden konnte. Ausserdem hat die Chlorkaliumelektrode der Normalelektrode, wie aus Versuchen von Bancroft, Tower u. s. w. hervorgeht, die Eigenschaft, die Potentialunterschiede an der Berührungsstelle der Elektrolyte, wenn nicht zu vernichten, so doch sicher auf sehr kleine Werte zu reduzieren.

Es bleibt demnach nur übrig, den Potentialunterschied an der Berührungsstelle Metall—Flüssigkeit zu betrachten. An dieser Stelle ist der Hauptsitz der elektromotorischen Kraft eines Elementes zu suchen.

Auf Grund seiner osmotischen Theorie über die Entstehung des elektrischen Stromes in der Voltaschen Kette, hat Nernst für den Potentialsprung an der Berührungsstelle von Elektrode und Elektrolyten

die Formel:

$$\pi = \frac{RT}{n\varepsilon} \ln \frac{P}{p}$$

aufgestellt. In dieser Formel bedeutet P den uns unbekannten Lösungsdruck des Schwefelbleies, und wir können daher π auf diesem Wege nicht berechnen. Kombinieren wir uns jedoch eine Konzentrationskette mit Schwefelbleielektroden und zwei verschieden konzentrierten Lösungen, so sind wir in der Lage, π zu berechnen, und zwar nach der bekannten Formel:

$$\pi = \frac{RT}{n\varepsilon} \ln \frac{p'}{p},$$

in welcher p' und p die osmotischen Drucke der zugehörigen Ionen in den beiden verschieden konzentrierten Elektroden bedeuten und bekannt sind, da sie den von vornherein bekannten Konzentrationen der Lösungen proportional gesetzt werden können. In dieser Gleichung ist die unbekannte Grösse P eliminiert.

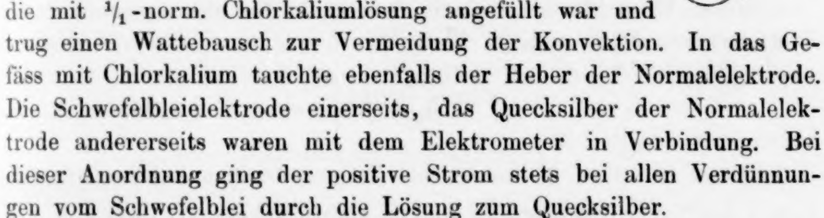
Der in der zweiten Formel angeführte Wert für π ergiebt sich als Differenz der beiden Potentialsprünge an den Berührungsstellen der beiden Elektroden mit den Elektrolyten. Anstatt nun diese Differenz als elektromotorische Kraft einer Konzentrationskette zu bestimmen, kann man die Potentialsprünge der Schwefelmetallelektroden in den beiden verschieden konzentrierten Lösungen einzeln gegen eine dritte, die Normalelektrode messen. Die Differenz dieser beiden Messungen giebt uns die elektromotorische Kraft der Konzentrationskette an.

Nennen wir diesen als Differenz zweier Messungen gegen die Normalelektrode gefundenen Wert $d\pi$, so muss $d\pi$ gleich sein dem π, das wir durch Rechnung gefunden haben.

Dazu bedürfen wir der Kenntnis der Grössen c und c', welche die Konzentrationen der beiden Elektrolyte bezeichnen sollen. Da es sich in unserem Falle nur um das Verhältnis der beiden Konzentrationen handelt, so ist es gleichgültig, ob im folgenden unter $\frac{c'}{c}$ das Verhältnis von g-Mol. in einem Liter oder das Verhältnis von Kubikcentimetern irgend einer Normallösung, mit der die Lösungen titriert worden sind, u. s. w. zu verstehen ist.

Als Elektrolyt diente zuvörderst eine Lösung von Natriumsulfid, die auf folgende Weise hergestellt worden war. Von einer genau eingestellten $^1/_1$-norm. $NaOH$-Lösung wurde die eine Hälfte mit Schwefelwasserstoff gesättigt und dann mit der anderen Hälfte vermischt. Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff hatte sich $NaSH$ gebildet und dieses gab nach der üblichen Annahme, die aber nicht richtig ist (s. später),

gemäss: $NaSH + NaOH = Na_2S + HOH$
eine Schwefelnatriumlösung. Diese Lösung wurde verdünnt, und der Gehalt der Verdünnungen durch Titration mit einer Jodlösung bestimmt. Vor der Titration wurden die Lösungen durch je einen Tropfen Bleiacetat in Bezug auf Bleisulfid gesättigt. Die Ausführung des Versuches geschah in folgender Weise: Die Na_2S-Lösung befand sich in kleinen Gefässen von beistehender Form. Ein Korkpfropfen, der die Elektrode trug, verschloss die obere Öffnung. Das Ende des Glasansatzes befand sich in einer Glasschale, die mit $^1/_1$-norm. Chlorkaliumlösung angefüllt war und trug einen Wattebausch zur Vermeidung der Konvektion. In das Gefäss mit Chlorkalium tauchte ebenfalls der Heber der Normalelektrode. Die Schwefelbleielektrode einerseits, das Quecksilber der Normalelektrode andererseits waren mit dem Elektrometer in Verbindung. Bei dieser Anordnung ging der positive Strom stets bei allen Verdünnungen vom Schwefelblei durch die Lösung zum Quecksilber.



In folgender Tabelle sind einmal die beobachteten Potentiale und dann die absoluten Potentiale der Elektroden angegeben, das ist in unserem Falle die elektromotorische Kraft der Kette, vermindert um den konstanten Potentialunterschied der Normalelektrode, der nach den Messungen Paschens als -0.56 angenommen werden kann. Das Verhältnis der Verdünnungen der Elektrolyte war stets 1:2, so dass die unter $d\pi$ angeführten Zahlen, welche die Unterschiede der bei den verschiedenen Konzentrationen erhaltenen Werte in Millivolts ausdrücken, hätten gleich sein müssen.

Tabelle 7.

PbS in Na_2S + etwas $Pb(C_2H_3O_2)_2$.

Konzentrationen der Lösungen	1. Elektrode elektrom. Kraft in Volt		$d\pi$	2. Elektrode elektrom. Kraft in Volt		$d\pi$	3. Elektrode elektrom. Kraft in Volt		$d\pi$
	beobachtet	absolut		beobachtet	absolut		beobachtet	absolut	
$^1/_1$	0·756	0·196	17	0·754	0·194	20	0·755	0·195	21
$^1/_2$	0·739	0·179	19	0·734	0·174	18	0·734	0·174	18
$^1/_4$	0·720	0·160	20	0·716	0·156	16	0·716	0·156	16
$^1/_8$	0·700	0·140	26	0·700	0·140	22	0·700	0·140	24
$^1/_{16}$	0·674	0·114	18	0·678	0·118	18	0·676	0·116	20
$^1/_{32}$	0·656	0·096	20	0·660	0·100	22	0·656	0·096	18
$^1/_{64}$	0·636	0·076		0·638	0·078		0·638	0·078	

Wie schon früher erwähnt, waren die mit Na_2S als Elektrolyten erhaltenen Werte nicht konstant. Die in der Tabelle angeführten Zahlen

sind bei Messungen nach je 5 Minuten nach dem Eintauchen der Elektroden erhalten worden. Das Arbeiten mit diesem Elektrolyten war natürlich sehr unbequem und konnte durchaus nicht den Anspruch der Genauigkeit machen. Daher auch die Abweichungen in den Differenzen untereinander, wie sie die Tabelle zeigt. Ich habe aber trotzdem die Zahlen hergesetzt, weil sie uns verschiedenes sehr interessantes bieten.

Beachten wir zunächst die unter $d\pi$ angeführten Zahlen. Sie geben uns die Werte für die elektromotorische Kraft von Konzentrationsketten, die sich aus den beiden Schwefelbleielektroden und den beiden Verdünnungen als Elektrolyten zusammensetzen.

Diesen Wert können wir mit dem nach der oben genannten für Konzentrationsketten gültigen Formel

$$\pi = \frac{RT}{n\varepsilon} \ln \frac{p'}{p}$$

berechneten vergleichen.

Setzen wir also in die Formel die zugehörigen Zahlenwerte ein.

$$RT = 1{\cdot}96\, T \text{ g-cal, also bei } 17^0$$
$$= 1{\cdot}96 \times 290 \text{ g-cal.}$$

Um diese Grössen in Einheiten der elektrischen Energie auszudrücken, haben wir mit dem elektrischen Wärmeäquivalent 4·24 zu multiplizieren. Wir erhalten also

$$1{\cdot}96 \times 290 \times 4{\cdot}24$$
$$\varepsilon = 96540 \text{ Coulombs.}$$

Die einzige Unbekannte ausser dem zu berechnenden π ist n, die Wertigkeit der die Elektrizität transportierenden Ionen. Wir behalten also dafür den Buchstaben n bei und bekommen:

$$\pi = \frac{1{\cdot}96 \times 290 \times 4{\cdot}24}{n \times 96540} \ln 2$$

$$\pi = \frac{0{\cdot}0173}{n} \text{ Volt.}$$

Dieser soeben berechnete Wert stimmt annähernd mit den unter $d\pi$ in der Tabelle angeführten überein, wenn $n = 1$ gesetzt wird. Wir haben demnach $n = 1$ zu setzen, um gleiche Zahlen zu bekommen. Das bedeutet, dass in unserem Elektrolyten einwertige Ionen den Transport der Elektrizität vermitteln. Das ist auf den ersten Blick ein etwas überraschendes Ergebnis, da wir ja in der Natriumsulfidlösung die Existenz zweiwertiger Schwefelionen vermuten müssen. Wir sind jetzt also zur Annahme gezwungen, dass in unserem Elektrolyten einwertige SH'-Ionen vorhanden sind und als Träger der Elektrizität fungieren.

Diese Thatsache wird uns weniger befremdlich erscheinen, wenn wir die Versuche berücksichtigen, die Thomsen (Th. U. **1**, 242) angestellt hat, und die ihn zu dem Schlusse führen, dass in wässerigen Lösungen die Sulfide der Alkali- und Erdalkalimetalle nicht als solche, sondern als Sulfhydride existieren. Auch Sabatier (A. ch. ph. (5) **22**, 22. 1881) zeigte, dass das Natriumsulfid bei grösserer Verdünnung vollständig in Sulfidhydrid und Hydroxyd zerfallen ist. Auch ist ja Schwefelwasserstoff bekanntlich eine sehr schwache Säure, so dass bei seinen Salzen hydrolytische Erscheinungen leicht erklärlich sind.

Ausserdem ergiebt sich aus der Tabelle 7, dass das Potential an der Berührungsstelle von Elektrode und Elektrolyt mit steigender Verdünnung abnimmt. An der Hand dieser Thatsachen können wir uns jetzt leicht einen Einblick in die Vorgänge bei der Bethätigung einer Konzentrationskette von dem Typus

$$PbS - \underrightarrow{Na_2S\,(\text{konz.}) - Na_2S\,(\text{verd.})} - PbS$$

verschaffen.

In diesem Systeme geht der Strom in der durch den Pfeil angedeuteten Richtung, also in der Kette von der konzentrierteren zu der verdünnteren Lösung. Nehmen wir an, dass die Natriumsulfidlösungen so gut wie völlig dissociiert sind, dass SH' ihre für uns in Betracht kommenden Anionen sind, und dass in ihnen, wenn auch geringe Mengen, undissociierter Schwefelwasserstoff vorhanden sind, so können wir uns die durch die Wirkung des Stromes eintretenden Vorgänge folgendermassen veranschaulichen:

Pb (met.)	$S\|H'$	SH'	Pb (met.)
PbS	SH'	SH'	$Pb\|S$
	HSH	$HS\|H$	
	konz. →	verd.	
$-2HS'$			$+2HS'$
$+\ H_2S$			$-\ H_2S$

In der verdünnten Lösung tritt also ein H des undissociierten Schwefelwasserstoffs mit S des Schwefelmetalles zu HS' zusammen. Es entstehen hier demnach $2HS'$-Ionen, und es verschwindet eine Molekel undissociierter Schwefelwasserstoff.

In der konzentrierten dagegen tritt ein S aus dem Ion SH' heraus; das zurückbleibende H bildet mit einem SH' undissociierten Schwefelwasserstoff. Es sind demnach hier $2HS'$-Ionen verschwunden und eine Molekel undissociierter Schwefelwasserstoff entstanden.

Bethätigen wir also die Kette so lange, bis ein Mol Schwefelwasserstoff an der Elektrode gebildet, resp. zersetzt ist, so ist die Strommenge 2ε durch das System gegangen. Die in der Lösung mit kleinerem osmotischen Drucke entstehenden und in der mit grösserem verschwindenden SH'-Ionen erzeugen den Strom, wie die Cl'-Ionen in einer Kalomelkonzentrationskette.

Bezeichnen wir den osmotischen Druck der SH'-Ionen in der verdünnten Lösung mit p, den Druck der H_2S-Molekeln darin mit p_1, dagegen in der konzentrierteren Lösung mit p' den Druck der SH'-Ionen und mit p_1' den Druck der H_2S-Molekeln, so können wir die maximale Arbeit berechnen, die erforderlich ist, um zwei g-Molekeln SH' und eine g-Molekel H_2S von ihrem osmotischen Partialdrucke in der einen Lösung zu dem Partialdrucke in der anderen überzuführen. Da bekanntlich die Gasgesetze auch für gelöste Stoffe in nicht zu konzentrierten Lösungen gelten, so finden wir für die maximale Arbeit

$$A = 2RT \ln \frac{p'}{p} - RT \ln \frac{p_1'}{p_1}.$$

Da wir nun in verdünnten Lösungen die osmotischen Drucke den Konzentrationen proportional setzen können, so erhalten wir, wenn $c_{HS'}$, $c'_{HS'}$, $c_{1\,H_2S}$, $c_1'{}_{H_2S}$ die zugehörigen Konzentrationen bedeuten,

$$A = 2RT \ln \frac{c'_{HS'}}{c_{HS'}} - RT \ln \frac{c_1'{}_{H_2S}}{c_{1\,H_2S}}.$$

Diese osmotische Arbeit A muss nun gleich sein der elektrischen Arbeit, die bei dem Vorgange geleistet wird.

Um zwei Mol HS' von der verdünnteren nach der konzentrierten, und um eine g-Molekel H_2S von der konzentrierteren nach der verdünnten Lösung zu bringen, brauchten wir die elektrische Arbeit $+2\pi\varepsilon$. Es muss sein

$$+2\pi\varepsilon = 2RT \ln \frac{c'_{HS'}}{c_{HS'}} - RT \ln \frac{c_1'{}_{H_2S}}{c_{1\,H_2S}}$$

und

$$+\pi = \frac{RT}{\varepsilon} \ln \frac{c'_{HS'}}{c_{HS'}} - \frac{RT}{2\varepsilon} \ln \frac{c_1'{}_{H_2S}}{c_{1\,H_2S}}.$$

Diese Formel hat Analogie zu der Formel einer Wasserstoffgaskette mit variablem Wasserstoffgasdruck und variabler H'-Ionenkonzentration. Der bei der Bethätigung des Systemes sich abspielende Vorgang an der Elektrode lässt sich darstellen durch die Gleichung

$$PbS + H_2S \rightleftarrows Pb + 2HS'.$$

Wir können jetzt leicht begreifen, warum das Potential unserer Elektroden keine konstanten Werte zeigen konnte, und wir werden ein Mittel finden, um zu solchen zu gelangen, auf Grund folgender Erwägungen. Nach der eben genannten, den Vorgang an der Schwefel-

bleielektrode erklärenden Gleichung haben wir für den Gleichgewichtszustand an dieser Elektrode nach Guldberg-Waage die Beziehung

$$\frac{PbS \times H_2S}{Pb \times (HS')^2} = \text{konst.}$$

Die aktive Masse des Schwefelbleies können wir, da wir festes Schwefelblei in dem Elektrolyten haben, als konstant ansehen; ebenso die des Bleies. Unsere Gleichung zeigt uns nun aber, dass wir zu einem Gleichgewichtszustande, und somit auch zu konstanten Werten, nur gelangen können, wenn wir auch die Schwefelwasserstoffmenge konstant halten. Dann geht die Formel in

$$(HS')^2 = \text{konst.}$$

über. Die Richtigkeit dieser theoretischen Erwägungen wurde nun auch durch die angestellten Versuche bestätigt. Das Arbeiten mit Natriumsulfid als Elektrolyten wurde vollständig aufgegeben; die Anordnung in den späteren Versuchen war nun folgende. Als Elektrolyt diente eine mit Schwefelwasserstoff vollständig gesättigte Natronlauge, also eine reine Natriumsulfhydridlösung. Zum Verdünnen derselben wurde nur mit Schwefelwasserstoff gesättigtes Wasser verwendet, und der Gehalt der auf diese Weise hergestellten Normallösungen durch Titration mit einer Jodlösung bestimmt. Die Lösungen befanden sich in einem Glasgefässe, das mit einem viermal durchbohrten Kautschukstopfen verschlossen war. In den Elektrolyten tauchte durch die Durchbohrungen hindurch ausser der Elektrode das Zuleitungsrohr des Schwefelwasserstoffapparates und der Heber der Normalelektrode.

In Tabelle 8 sind die Werte angegeben, die bei dieser Anordnung mit $NaSH$-Lösungen erhalten wurden.

Tabelle 8.

PbS in $NaHS$ + etwas $Pb(C_2H_3O_2)_2$.

Minuten nach erster Ablesung	Konzentrationen der $NaHS$-Lösungen					
	$^1/_1$-normal elektrom. Kraft in Volt		$^1/_{10}$-normal elektrom. Kraft in Volt		$^1/_{100}$-normal elektrom. Kraft in Volt	
	beobachtet	absolut	beobachtet	absolut	beobachtet	absolut
0	0·5671	+ 0·0071	0·5082	— 0·0518	0·4530	— 0·1070
2	0·5669	+ 0·0069	0·5082	— 0·0518	0·4530	— 0·1070
3	0·5669	+ 0·0069	0·5079	— 0·0521	0·4530	— 0·1070
5	0·5669	+ 0·0069	0·5079	— 0·0521	0·4530	— 0·1070
10	0·5669	+ 0·0069	0·5079	— 0·0521	0·4530	— 0·1070
30	0·5669	+ 0·0069	0·5079	— 0·0521	0·4530	— 0·1070
60	0·5669	+ 0·0069	0·5079	— 0·0521	0·4530	— 0·1070
am nächsten Tage	0·5669	+ 0·0069	0·5079	— 0·0521	0·4530	— 0·1070
nach 3 Tagen	0·5669	+ 0·0069	0·5079	— 0·0521	0·4530	— 0·1070

Ein Blick auf die Tabelle zeigt, dass die Potentiale fast sofort konstant waren, und dass es also leicht war, Zahlenwerte zu erhalten, die miteinander verglichen werden konnten.

Es wurden nun mit dem neuen Elektrolyten dieselben Versuche wiederholt, die mit Na_2S ausgeführt worden waren. In Tabelle 9 sind unter $d\pi$ wiederum die in Millivolts ausgedrückten Unterschiede der bei den Messungen in verschiedenen Konzentrationen erhaltenen Werte angegeben.

Tabelle 9.

PbS in $NaHS$ + etwas $Pb(C_2H_3O_2)_2$.

Konzentrationen der Lösungen	1. elektrom. Kraft in Volt		$d\pi$	2. elektrom. Kraft in Volt		$d\pi$	3. elektrom. Kraft in Volt		$d\pi$
	beobachtet	absolut		beobachtet	absolut		beobachtet	absolut	
$^1/_1$	0·5669	+ 0·0069	57·6	0·5669	+ 0·0069	59·0	0·5670	+ 0·0070	57·0
$^1/_{10}$	0·5093	— 0·0507	53·6	0·5079	— 0·0521	54·9	0·5100	— 0·0500	54·2
$^1/_{100}$	0·4557	— 1·043		0·4530	— 0·1070		0·4558	— 0·1042	

Wollen wir die unter $d\pi$ angegebenen Werte mit den durch Rechnung erhaltenen vergleichen, so haben wir nur in die Formel

$$\pi = \frac{RT}{\varepsilon} \ln \frac{c'_{SH'}}{c_{SH'}} = \frac{RT}{\varepsilon \times 0{\cdot}4343} \log \frac{c'_{SH'}}{c_{SH'}}$$

ausser den bekannten Werten für R, T und ε noch den Logarithmus des Quotienten $\frac{c'_{HS'}}{c_{HS'}} = \log 10 = 1$ einzusetzen. Wir berechnen demnach

$$\pi = 0{\cdot}0575 \text{ Volt.}$$

Die Übereinstimmung kann als befriedigend erachtet werden, vor allem, da wir die verschiedenen Dissociationsgrade der Lösungen nicht berücksichtigt, sondern das Verhältnis ihrer Konzentrationen gleich 1:10 gesetzt haben.

Kehren wir nun zur Betrachtung unserer aus der maximalen Arbeit abgeleiteten Formel zurück. Sie lautete:

$$+\pi = \frac{RT}{\varepsilon} \ln \frac{c'_{HS'}}{c_{HS'}} - \frac{RT}{2\varepsilon} \ln \frac{c'_{1\,H_2S}}{c_{1\,H_2S}}.$$

Bei unseren bisherigen Versuchen haben wir durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in allen Konzentrationen den Partialdruck des Schwefelwasserstoffes konstant und an beiden Elektroden gleich gehalten; folglich wurde das zweite Glied der rechten Seite unserer Gleichung

$$\frac{RT}{2\varepsilon} \ln \frac{c'_{1\,H_2S}}{c_{1\,H_2S}} = 0$$

und wir behielten zur Berechnung der elektromotorischen Kraft der

Kette die Formel

$$+\pi = \frac{RT}{\varepsilon} \ln \frac{c'_{HS'}}{c_{HS'}}.$$

Wir können nun aber auch das andere Glied der rechten Seite der Gleichung

$$\frac{RT}{\varepsilon} \ln \frac{c'_{HS'}}{c_{HS'}} = 0$$

machen, und müssen in diesem Falle die elektromotorische Kraft unserer Kette nach der Formel

$$-\pi = \frac{RT}{2\varepsilon} \ln \frac{c'_{1\,H_2S}}{c_{1\,H_2S}}$$

berechnen. Stellen wir uns demnach eine Konzentrationskette in Bezug auf H_2S her, eine Kette also, die aus zwei PbS-Elektroden und zwei gleichkonzentrierten $NaHS$-Lösungen besteht, in denen nur der Partialdruck des Schwefelwasserstoffes verschieden ist, so müssen wir auf Grund der Formel erwarten, dass erstens der Strom nicht mehr von der konzentrierten zur verdünnten Lösung, sondern umgekehrt geht, denn wir haben ein Minuszeichen vor dem π stehen. Demgemäss wird das Potential zwischen Elektrode und Elektrolyt mit wachsender Verdünnung desselben nicht mehr sinken, sondern steigen. Ausserdem werden wir, was das interessanteste ist, bei dem gleichen Verhältnis der Konzentrationen, wie bei den Versuchen mit konstantem H_2S, nicht mehr die gleiche elektromotorische Kraft erhalten, sondern nur die Hälfte, da wir in der Formel den Nenner 2ε haben.

Experimentelle Untersuchungen bestätigten nun, wie im folgenden gezeigt werden soll, diese Erwartungen und somit auch die Richtigkeit der aufgestellten Formel.

Die Ausführung der Versuche geschah in der Weise, dass ein indifferentes Gas, Stickstoff, durch eine sehr grosse Menge Schwefelwasserstoffwasser von bestimmtem Gehalte hindurch geleitet wurde. Das Schwefelwasserstoffwasser füllte zum Teil einen grossen Glasballon, der mit einem zweimal durchbohrten Stopfen verschlossen war. Durch die eine Durchbohrung ging das Einleitungsrohr für Stickstoff bis fast auf den Boden der Flasche, durch die andere führte eine kurze Glasröhre in die Schwefelwasserstoffatmosphäre. Der Partialdruck des Schwefelwasserstoffes in dieser Atmosphäre, die aus einem Gemische mit Stickstoff bestand, ist nach dem Henryschen Gesetze der Konzentration des Schwefelwasserstoffwassers proportional zu setzen.

Der Gehalt an H_2S in dem Wasser wurde durch Titration mit Jod bestimmt; das Verhältnis der Anzahl Kubikcentimeter Jod, die zur Titration des durch Einleiten von Stickstoff verdünnten Schwefelwasser-

stoffwassers verbraucht worden waren, zu der Anzahl, die zur Titration einer gleichen Menge mit H_2S gesättigten Wassers nötig waren, galt als das Verhältnis der Konzentrationen, also als der Quotient $\frac{c'_{1\,H_2S}}{c_{1\,H_2S}}$ unserer Formel. Der angewendete Stickstoff wurde einem kleinen Gasometer entnommen, und war durch Erwärmen einer ziemlich konzentrierten Natriumnitritlösung mit Salmiak dargestellt worden. In der folgenden Tabelle finden wir unter $d\pi$ den in Millivolts angegebenen Unterschied der Potentiale zweier Ketten mit H_2S von verschiedenem Partialdrucke. Unter 3 sind die Potentiale mit unverdünntem, unter 2 die mit verdünntem H_2S angeführt. Unter 5 finden wir den Quotienten $\frac{c'_{1\,H_2S}}{c_{1\,H_2S}}$, und in der letzten Spalte den für die Konzentrationsketten nach der Formel

$$-\pi = \frac{RT}{2\varepsilon} \ln \frac{c'_{1\,H_2S}}{c_{1\,H_2S}}$$

berechneten Wert in Millivolts.

Tabelle 10.

PbS in *NaHS* + etwas $Pb(C_2H_3O_2)_2$.

1.	2.		3.		4.	5.	6.
Nr.	H_2S verdünnt elektrom. Kraft in Volt		H_2S konzentriert elektrom. Kraft in Volt		$d\pi$ gefunden	$\frac{c_1'\,_{H_2S}}{c_{1\,H_2S}}$	$d\pi$ berechnet
	beobachtet	absolut	beobachtet	absolut			
1.	0·5758	0·0158	0·5669	0·0069	— 8·9	$\frac{37·50}{15·56}$	— 11·0
2.	0·5880	0·0280	0·5669	0·0069	— 21·1	$\frac{37·61}{6·26}$	— 22·4
3.	0·5778	0·0178	0·5669	0·0069	— 10·9	$\frac{37·44}{12·91}$	— 13·3

Die in Spalte 4 und 6 angeführten Werte stimmen genügend überein, um die Richtigkeit der aufgestellten Formel zu beweisen.

Versuche mit Schwefelsilber.

Über die Darstellung der Schwefelsilberelektroden und über die Beständigkeit der mit ihnen erhaltenen Potentiale ist in einem vorhergehenden Kapitel gesprochen worden. Es erübrigt hier nur, die Zahlen herzusetzen, die bei den Versuchen mit ihnen als Elektroden erhalten worden sind. Die theoretischen Erwägungen, die für die Schwefelbleielektroden angestellt worden sind, gelten in ihrem vollen Umfange auch für die Schwefelsilberelektroden, da in der Formel der metallische

Bestandteil nicht auftritt. Es werden demnach die auf Grund jener Erörterungen aufgestellten Formeln auch zur Berechnung der mit diesen Elektroden zu erhaltenden Potentiale Anwendung finden können.

Wir haben demnach auch hier für die Konzentrationskette die Beziehung:

$$+\pi = \frac{RT}{\varepsilon} \ln \frac{c'_{HS'}}{c_{HS'}} - \frac{RT}{2\varepsilon} \ln \frac{c'_{1\,H_2S}}{c_{1\,H_2S}}.$$

Machen wir $\frac{RT}{2\varepsilon} \ln \frac{c'_{1\,H_2S}}{c_{1\,H_2S}} = 0$, indem wir Schwefelwasserstoff einleiten und eine reine $NaHS$-Lösung benutzen, so erhalten wir für Schwefelsilberelektroden die in Tabelle 11 angegebenen Werte.

Tabelle 11.

Ag_2S in $NaHS$ + etwas $AgNO_3$.

Konzentrationen der Lösungen	1. elektromotorische Kraft in Volt			2. elektromotorische Kraft in Volt		
	beobachtet	absolut	$d\pi$	beobachtet	absolut	$d\pi$
$^1/_1$	0·7381	0·1781		0·7396	0·1796	
			55·1			57·7
$^1/_{10}$	0·6830	0·1230		0·6819	0·1219	
			54·0			54.0
$^1/_{100}$	0·6290	0·0690		0·6279	0·0679	

Dem Elektrolyten war etwas $AgNO_3$ zugesetzt worden, um ihn in Bezug auf Ag_2S zu sättigen.

In den Spalten unter $d\pi$ ist wiederum $d\pi$ der in Millivolts ausgedrückte Unterschied der Potentiale zweier verschieden konzentrierten Lösungen gegen die Normalelektrode. Er berechnet sich, wie früher angegeben, auf $\pi = 0{\cdot}0575$ Volt.

Setzen wir nun ganz analog, wie bei den Versuchen mit PbS jetzt $\frac{RT}{\varepsilon} \ln \frac{c'_{HS'}}{c_{HS'}} = 0$, so erhalten wir die in Tabelle 12 angeführten Resultate. Die Zahlen haben dieselbe Bedeutung, wie die in Tabelle 10 angegebenen.

Tabelle 12.

Ag_2S in $NaHS$ + etwas $AgNO_3$; verschiedener Partialdruck von H_2S.

1.	2.		3.		4.	5.	6.
Nr.	H_2S verdünnt elektrom. Kraft in Volt		H_2S konzentriert elektrom. Kraft in Volt		$d\pi$ gefunden	$\frac{c'_{1\,H_2S}}{c_{1\,H_2S}}$	$d\pi$ berechnet
	beobachtet	absolut	beobachtet	absolut			
1.	0·7632	0·2032	0·7382	0·1782	— 25·0	$\frac{35{\cdot}1}{4{\cdot}2}$	— 26·6
2.	0·7596	0·1996	0·7382	0·1782	— 21·4	$\frac{34{\cdot}6}{5{\cdot}2}$	— 23·7

Nachdem ich so ein einwertiges (Ag_2S) und ein zweiwertiges (PbS)-Schwefelmetall als Elektroden benutzt hatte, ging ich, um die völlige Unabhängigkeit der beschriebenen Erscheinungen von der Valenz des Metalles zu zeigen, zu Versuchen mit dreiwertigen Schwefelmetallen über. Schwefelantimonelektroden gaben leider keine konstanten und übereinstimmenden Werte; Schwefelwismut dagegen war als Versuchsmaterial wiederum sehr brauchbar, da die Elektroden sich ziemlich schnell einstellten und gut übereinstimmende Potentiale ergaben.

Im nächsten Abschnitt sind die mit ihnen angestellten Versuche beschrieben.

Versuche mit Schwefelwismutelektroden.

Die Herstellung der Schwefelwismutelektroden geschah ganz analog der der Schwefelblei- und Schwefelsilberelektroden durch Elektrolyse einer $^1/_1$-norm. Na_2S-Lösung mit metallischer Wismutanode und einer Platinkathode. Die $NaHS$-Lösungen wurden mit Wismutlösung behandelt, um sie in Bezug auf Bi_2S_3 zu sättigen.

Auch für die Konzentrationsketten mit Bi_2S_3-Elektroden gilt natürlich die früher abgeleitete Beziehung:

$$+\pi = \frac{RT}{\varepsilon} \ln \frac{c'_{HS'}}{c_{HS'}} - \frac{RT}{2\varepsilon} \ln \frac{c'_{1\,H_2S}}{c_{1\,H_2S}}.$$

Wird $\frac{RT}{2\varepsilon} \ln \frac{c'_{1\,H_2S}}{c_{1\,H_2S}} = 0$, wird also der Partialdruck des Schwefelwasserstoffes in beiden Lösungen gleich, so erhalten wir mit Bi_2S_3-Elektroden folgende Werte.

Tabelle 13.

Bi_2S_3 in $NaHS$ + etwas Wismutlösung.

Konzentrationen der Lösungen	1. elektromotorische Kraft in Volt			2. elektromotorische Kraft in Volt		
	beobachtet	absolut	$d\pi$	beobachtet	absolut	$d\pi$
$^1/_1$	0·5426	— 0·0174		0·5438	— 0·0162	
			55·8			56·2
$^1/_{10}$	0·4868	— 0·0732		0·4876	— 0·0724	
			59·8			57·0
$^1/_{100}$	0·4270	— 0·1330		0·4306	— 0·1294	

Setzen wir jetzt $\frac{RT}{\varepsilon} \ln \frac{c'_{HS'}}{c_{HS'}} = 0$, stellen wir uns also Konzentrationsketten in Bezug auf H_2S her, so ergeben sich mit Schwefelwismutelektroden die in folgender Tabelle angeführten Werte.

Tabelle 14.

Bi_2S_3 in $NaHS$; verschiedener Partialdruck des H_2S.

1.	2.		3.		5.	5.	6.
Nr.	H_2S verdünnt elektrom. Kraft in Volt		H_2S konzentriert elektrom. Kraft in Volt		$d\pi$ gefunden	$\frac{c_1' H_2S}{c_1 H_2S}$	$d\pi$ berechnet
	beobachtet	absolut	beobachtet	absolut			
1.	0·5236	— 0·0364	0·4868	— 0·0732	— 36·8	$\frac{37{\cdot}50}{1{\cdot}71}$	— 38·6
2.	0·5126	— 0·0474	0·4868	— 0·0732	— 25·8	$\frac{37{\cdot}50}{4{\cdot}27}$	— 27·2
3.	0·5195	— 0·0405	0·4868	— 0·0732	— 32·7	$\frac{37{\cdot}50}{2{\cdot}92}$	— 34·3

Bestimmung der Löslichkeit von Schwefelblei, Schwefelsilber und Schwefelwismut.

Wie im Vorhergehenden gezeigt wurde, haben wir die Schwefelmetallelektroden als sogenannte umkehrbare Elektroden zweiter Art anzusehen. Ihr Verhalten war analog demjenigen von Metallelektroden in einem ihrer schwerlöslichen Salze. Nun ist von Ostwald auf die Möglichkeit, aus elektrometrischen Messungen die Löslichkeit dieser Salze zu berechnen, hingewiesen worden, und in den Arbeiten von Zengelis (diese Zeitschrift **12**, 298. 1893), Behrend (diese Zeitschrift **11**, 466. 1893) und Goodwin (diese Zeitschrift **13**. 1894) hat diese Methode vielfach Anwendung gefunden. Wir werden daher auch die mit den Schwefelmetallelektroden erhaltenen Potentiale zur Messung der Löslichkeit dieser Schwefelmetalle benutzen können.

Ähnlich wie Goodwin sich zur Bestimmung der Löslichkeit von Chlorsilber eine Kette von der Art:

Silber — Silbernitrat — Chlorkalium — Silber mit Chlorsilber

aufgebaut hat, werden wir uns folgendes System zusammengesetzt denken, z. B.:

Silber — $^1/_1$-n. Silbernitrat — $^1/_1$-n. Natriumsulfhydrid — Schwefelsilber.

Um nun die Löslichkeit von Schwefelsilber in $^1/_1$-norm. $NaHS$ zu bestimmen, haben wir nur die Formel:

$$\pi = \frac{RT}{\varepsilon} \ln \frac{Ag_{(AgNO_3)}}{Ag_{(NaHS)}}, \qquad (1)$$

in der π die leicht zu berechnende elektromotorische Kraft der Kette, $Ag_{(AgNO_3)}$ die bekannt vorausgesetzte Konzentration der Ag-Ionen in der $AgNO_3$-Lösung, und $Ag_{(NaHS)}$ die unbekannte Konzentration der Ag-Ionen in der $^1/_1$-norm. $NaHS$-Lösung bedeutet, in Bezug auf $Ag_{(NaHS)}$ aufzulösen.

Da die Silbernitratlösung $^1/_1$-normal angewandt wurde, vereinfacht sich die Gleichung (1) zu

$$\pi = \frac{RT}{\varepsilon} \ln \frac{1}{Ag_{(NaHS)}} = 0{\cdot}0575 \log \frac{1}{Ag},$$

oder allgemein

$$n\pi = 0{\cdot}0575 \log \frac{1}{Mn} \qquad (2)$$

$$\log Mn = -\frac{\pi n}{0{\cdot}0575},$$

wenn unter M die Kationenkonzentration des Schwefelmetalles, unter n seine Wertigkeit verstanden wird.

Die elektromotorische Kraft π der Kette berechnet sich aus den uns bekannten Potentialdifferenzen an den beiden Elektroden. Für das Potential der Metalle gegen ihre normalen Salzlösungen seien die von Neumann (diese Zeitschrift **14**, 229. 1894) gefundenen Zahlen massgebend. — Setzen wir der Reihe nach für M und n die zu Silber, Blei und Wismut gehörigen Werte ein, so erhalten wir:

für Silber $M = 3{\cdot}4 \times 10^{-22}$
für Blei $M = 2{\cdot}9 \times 10^{-5}$
für Wismut $M = 2{\cdot}1 \times 10^{-26}$.

Die Werte für M bedeuten also die Konzentration der Metallionen in der $^1/_1$-norm. $NaHS$-Lösung bei einer Atmosphäre Schwefelwasserstoffdruck.

Wollen wir auch die Konzentration des Schwefelwasserstoffes $= 1$ setzen, so haben wir folgende Rechnung auszuführen.

Nach dem Massengesetz haben wir für die Reaktion:

$$M_xS_y + y(H_2S) = xM^{\cdot} + 2y(HS'),$$

(wo x und y die Anzahl der Metall- und Schwefelatome in den in Reaktion tretenden Molekülen bezeichnen), die Beziehung:

$$\frac{M^x \times (HS')^{2y}}{(H_2S)^y} = k \qquad (3)$$

oder

$$M = \sqrt[x]{\frac{k.(H_2S)^y}{(HS')^{2y}}}.$$

Bringen wir diesen Wert für M in Gleichung (2), so erhalten wir:

$$n\pi = 0{\cdot}0575 \log \frac{1}{n} \sqrt[x]{\frac{(HS')^{2y}}{k(H_2S)^y}}. \qquad (4)$$

Setzen wir nun $H_2S = \frac{1}{22{\cdot}38}$; $HS' = 1$ und für π die für Ag, Pb

und *Bi* gültigen Werte ein, so erhalten wir:

für Silber $k = 3{\cdot}98 \times 10^{-11}$
für Blei $k = 6{\cdot}6 \times 10^{-4}$
für Wismut $k = 5{\cdot}3 \times 10^{-48}$.

k giebt die Konzentration der Metallionen in einer $^1/_1$-norm. *NaHS*-Lösung, wenn $HS' = 1$ und $H_2S = 1$, also bei ungefähr 24 Atmosphären und Zimmertemperatur.

Die Beachtung dieser Grösse *k* dürfte für die Theorie der analytischen Schwefelwasserstofffällung nicht bedeutungslos sein.

Zum Schlusse sei es mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Ostwald, für die Anregung zu dieser Arbeit, sowie für die überaus fördernden Ratschläge meinen verbindlichsten Dank auszusprechen. Ebenso nehme ich an dieser Stelle Veranlassung, den Herren Prof. Dr. Le Blanc und Dr. Bredig für ihre liebenswürdige Unterstützung bestens zu danken.

Leipzig, Physik.-chem. Laboratorium. Dezember 1897.

Ueber die Dissociation in gemischten Salzlösungen.

Von

A. Fock in Berlin.

Nach dem sogenannten Verteilungssatz[1]) existiert bei gegebener Temperatur für jede Molekülgattung, welche in zwei verschiedenen, im Gleichgewicht befindlichen Phasen vorhanden ist, ein konstantes Teilungsverhältnis und zwar unabhängig von der Gegenwart anderer Molekülgattungen und einer chemischen Einwirkung derselben. Liegt also eine Molekülgattung vor, welche in beiden Phasen in zwei Bestandteile dissociiert ist und bezeichnet c die Konzentration und γ die Dissociation in der ersten Phase, dagegen x und g die entsprechenden Werte für die zweite Phase, so wird hiernach gefordert:

$$\frac{c(1-\gamma)}{x(1-g)} = \text{konst.} \tag{1}$$

und

$$\frac{c\gamma}{xg} = \text{konst.} \tag{2}$$

Diese Forderung fand sich nun bei meinen[2]) Untersuchungen über isomorphe Mischungen scheinbar nicht bestätigt, und dementsprechend dachte ich zunächst an eine Erweiterung des Verteilungssatzes, und eine solche lässt sich wohl am einfachsten durch Berücksichtigung der chemischen Einwirkung herstellen. Nach dem Massenwirkungsgesetz wären dann als Ergänzung noch gleichzeitig die Forderungen aufzustellen:

$$\frac{c(1-\gamma)}{x^2g^2} = \text{konst.} \tag{3}$$

und

$$\frac{c^2\gamma^2}{x(1-g)} = \text{konst.} \tag{4}$$

Bekanntlich ist aber leichter, Formeln herzuleiten als sie richtig zu deuten, und deutet man diese Formeln richtig, so zeigt sich, dass in ihnen keine neue Forderung enthalten ist. Man darf hier eben nicht

---

[1]) Riecke, Diese Zeitschrift **7**, 109 (1891). — Nernst, Diese Zeitschrift **8**, 110 (1891).

[2]) Ztschr. f. Kryst. **28**, 408 (1897). — Diese Ztschr. **24**, 536 (1897) Referat.

ausser acht lassen, dass in den beiden einzelnen Phasen gleichzeitig die Gleichungen der Dissociationsisothermen $c(1-\gamma) = k_1 c^2\gamma^2$ und $x(1-g) = k_2 x^2 g^2$ gelten, in denen k_1 und k_2 die Dissociationskonstanten bezeichnen.

Dementsprechend ist natürlich:

$$\frac{c(1-\gamma)}{x^2 g^2} = \frac{k_1 c^2 \gamma^2}{x^2 g^2}.$$

Die Forderung der Gleichung (3) ist also bereits vollständig in der Gleichung (2) enthalten, denn k_1 bezeichnet ja nur eine Konstante, und ist eine Grösse für sich konstant, so muss auch ihre Quadratwurzel konstant sein.

Ebenso erkennt man leicht, dass die Bedingungen der Gleichung (4) bereits in der Gleichung (1) enthalten sind.

Die bei den isomorphen Mischungen von mir konstatierten Thatsachen, welche scheinbar mit dem Verteilungssatz in Widerspruch stehen, bedürfen also einer anderweitigen Aufklärung.

Von vornherein liegen hier nun die Verhältnisse insofern noch etwas einfacher, als man wohl die Dissociation in der zweiten oder festen Phase als sehr gering, bezw. gleich Null annehmen darf. Nach dem Verteilungssatz ist demgemäss einzig die Beziehung $\frac{c(1-\gamma)}{x} = \text{konst.}$ zu fordern; implicite wird damit aber gleichzeitig auch die Konstanz des Quotienten $\frac{c^2\gamma^2}{x}$, bezw. $\frac{c\gamma}{\sqrt{x}}$ verlangt, denn es ist ja $c(1-\gamma) = k_1 c^2\gamma^2$.

Diese Forderungen wurden nun von mir, wie bereits erwähnt, nicht bestätigt gefunden, dafür ergab sich aber andererseits die sehr merkwürdige Thatsache, dass die Summe jener Quotienten $\frac{c(1-\gamma)}{x} + \frac{c^2\gamma^2}{x}$ eine konstante Grösse darstellt; auch der letztere Umstand bedarf also jetzt einer neuen Aufklärung.

Zu dem Ende geht man am besten von der Betrachtung eines Salzpaares aus, bei dem die Gesamtkonzentration der ersten oder flüssigen Phase schlechthin so gut wie konstant bleibt, und dem überdies — wie bei isomorphen Salzen ja regelmässig der Fall — ein gemeinsames Ion zu eigen ist. Unter letzteren Verhältnissen nahm man bisher nach dem Vorgange von Nernst[1]) allgemein an, dass der Dissociationsgrad der beiden einzelnen Salze einander gleich und überdies gleich demjenigen der Gesamtkonzentration sei. Für den betrachteten Fall, in dem die Gesamtkonzentration als konstant hingestellt wurde, muss demgemäss

[1]) Diese Zeitschr. 4, 372 (1889).

auch der Dissociationsgrad γ schlechthin konstant sein. Wird aber γ konstant, so gehen die obigen Forderungen

$$\frac{c(1-\gamma)}{x} = \text{konst. und } \frac{c^2\gamma^2}{x}, \text{ bezw. } \frac{c\gamma}{\sqrt{x}} = \text{konst.}$$

über in

$$\frac{c}{x} = \text{konst. und } \frac{c^2}{x}, \text{ bezw. } \frac{c}{\sqrt{x}} = \text{konst.}$$

Diese letzten beiden Formeln enthalten aber einen direkten unlösbaren Widerspruch, denn, wenn $\frac{c}{x}$ konstant ist, kann unmöglich gleichzeitig $\frac{c^2}{x}$ konstant sein, und dementsprechend muss hier die Annahme, dass die Dissociation der beiden einzelnen Salze untereinander gleich und gleich derjenigen der Gesamtkonzentration ist, falsch sein, wenn anders der Verteilungssatz als richtig gelten soll.

Die Ursache für das Nichtzutreffen der Forderungen $\frac{c(1-\gamma)}{x} =$ konst. und $\frac{c\gamma}{\sqrt{x}} =$ konst. dürfte demnach zunächst in der unrichtigen Annahme des Dissociationsgrades zu suchen sein, und zu dieser Ansicht wird man schliesslich auch wohl geführt, wenn man bedenkt, dass sich die Summe jener Quotienten als konstant herausstellte. Nach dem Verteilungssatz ist ja die Summenformel ebenso berechtigt wie eine der einzelnen Formeln — sind zwei verschiedene Grössen jede für sich konstant, so ist eben auch die Summe beider konstant.

Die durch eine unrichtige Annahme von γ bedingten Fehler haben nun in den beiden einzelnen Formeln ein verschiedenes Vorzeichen, bei der Addition müssen sie sich demgemäss heben, und die Summenformel konnte demgemäss konstante Werte liefern und zwar im Gegensatz zu den einzelnen Formeln.

Dass diese Auffassung richtig ist, lässt sich schliesslich auch noch in der Weise zeigen, dass man den umgekehrten Weg einschlägt und unter der Annahme $\frac{c(1-\gamma)}{x} =$ konst. Näherungswerte für die Dissociation γ herleitet und sodann die Quotienten $\frac{c^2\gamma^2}{x}$, bezw. $\frac{c\gamma}{\sqrt{x}}$ berechnet.

Diese Werte müssen jetzt konstant werden, wenn die Auffassung begründet sein soll.

In der nachstehenden Tabelle finden sich die Ergebnisse einer solchen Rechnung für das von mir untersuchte Salzpaar[1]) Kaliumchlorid.

---

[1]) l. c. Seite 351.

Ammoniumchlorid zusammengestellt, und der Quotient $\frac{c}{\sqrt{x}}$ zeigt eine solche Konstanz, wie sie in Ansehung der Fehlerquellen sicher nicht grösser zu erwarten ist. Der Näherungswert γ wurde hier unter der Voraussetzung hergeleitet, dass in einer Lösung, welche die gleiche Anzahl von Molekülen KCl und NH_4Cl enthält, die Dissociation bei beiden Salzen die gleiche und gleich derjenigen der Gesamtkonzentration ist. Bei der sechsten Versuchsreihe enthält ein 1 Liter Lösung neben 2750·5 mg Moleküle NH_4Cl nach 2737·2 mg Moleküle KCl und dementsprechend berechnet sich für diesen Fall γ unter Benutzung der Noyesschen Dissociationskonstante 4·4 zu 0·186.

Nr. des Versuchs	c mg-Molek. NH_4Cl in 1 l Lösung	x Mol.-Proz. NH_4Cl in den Mischkrystallen	$\frac{c}{x}$	$\frac{x}{\sqrt{x}}$	γ	$\frac{c(1-\gamma)}{x}$	$\frac{c\gamma}{\sqrt{x}}$
2	426·1	1·21	336·3	370·1	0·37	212·5	137
3	661·2	2·11	313·9	455·6	0·32	212·5	146
4	1663·9	6·18	265·3	659·5	0·20	212·5	132
5	2387·4	8·90	268·3	800·3	0·21	212·5	166
6	2750·5	10·53	261·1	847·4	0·19	212·5	159

Nach den Versuchen von F. Kohlrausch[1]) müsste freilich die Dissociation des Kaliumchlorids hier wohl erheblich höher angenommen werden, das würde aber der entwickelten Auffassung keinen Abbruch thun, vielmehr stellt sich alsdann noch eine merklich bessere Konstanz des Quotienten $\frac{c\gamma}{\sqrt{x}}$ heraus.

In gleicher Weise liegen die Verhältnisse auch bei den übrigen bisher untersuchten Salzpaaren. Leitet man unter Benutzung der Formel $\frac{c(1-\gamma)}{x} = $ konst. Näherungswerte für γ her, so werden die Quotienten $\frac{c^2\gamma^2}{x}$, bezw. $\frac{c\gamma}{\sqrt{x}}$ überall konstant, so weit dies eben in Ansehung der Fehlerquellen möglich ist.

Der Verteilungssatz ist also identisch mit dem Gesetz der chemischen Massenwirkung und steht nicht allein in keinem Gegensatz zu meinen Versuchen, sondern er wird durch dieselben sogar bestätigt. Freilich muss man die Annahme, dass in einer gemischten Lösung zweier binärer Elektrolyte mit einem gemeinsamen Ion die Dissociation stets — unabhängig von der relativen Menge — bei beiden gleich und

[1]) Wied. Ann. **26**, 161 (1886).

gleich der Gesamtkonzentration ist, fallen lassen. Dazu wird man aber schon gezwungen, weil sich dieselbe, wie oben gezeigt wurde, sozusagen direkt ad absurdum führen lässt.

Da nun die gleiche Annahme auch im wesentlichen dem sogenannten Nernstschen Löslichkeitsgesetz zu Grund liegt, so kommt man natürlich leicht auf den Gedanken, auch dieses in Frage zu ziehen. Es will hier indessen beachtet sein, dass die Absurdität jener Annahme, bezw. der Widerspruch mit dem Verteilungssatz nur für den Fall hergeleitet wurde, dass die Lösung in Bezug auf beide Elektrolyten gesättigt ist. Liegt dagegen nur Sättigung in Bezug auf einen Elektrolyten vor, während der andere von diesem Punkte weit entfernt ist — wie dies bei den Versuchen von Nernst und Noyes zutrifft, so konnten möglicherweise doch wohl Dissociationsverhältnisse obwalten, die der gemachten Annahme mehr oder weniger nahe entsprechen.

Für mich handelt es sich hier indessen nur darum, zu zeigen, dass Bedenken[1]) gegen die in meiner Arbeit gezogenen Schlussfolgerungen hinsichtlich der Molekulargrösse fester Körper nicht existieren.

---

[1]) Vergl. Diese Zeitschr. 24, 536 (1897).

Die allgemeine Gültigkeit des Verdünnungsgesetzes.

Von

J. J. van Laar.

1. **Vorbereitung und etwas Geschichte.** Nicht nur aus kinetischen, sondern vielmehr aus thermodynamischen Gründen soll bekanntlich für alle Elektrolyte das sogenannte Ostwaldsche Verdünnungsgesetz gelten, nämlich

$$\frac{\left(\overset{+}{c}_2\right)^{\overset{+}{\nu}_2}\left(\overset{-}{c}_2\right)^{\overset{-}{\nu}_2}}{c_1}=K, \tag{1}$$

wo $\overset{+}{c}_2$ und $\overset{-}{c}_2$ die Konzentrationen resp. der positiven und negativen Ionen sind, c_1 diejenige der nicht-dissociierten Moleküle, und $\overset{+}{\nu}_2$ und $\overset{-}{\nu}_2$ die Anzahl der bei der elektrolytischen Dissociation auftretenden positiven und negativen Ionen.

Denn beim Dissociationsgleichgewicht ist

$$-\psi_1+\overset{+}{\nu}_2\overset{+}{\psi}_2+\overset{-}{\nu}_2\overset{-}{\psi}_2=0,$$

wenn ψ_1, $\overset{+}{\psi}_2$, $\overset{-}{\psi}_2$ die molekularen Potentiale sind. Und da

$$\psi_1=\psi_1'-R\log c_1;\quad \overset{+}{\psi}_2=\overset{+}{\psi}_2{}'-R\log \overset{+}{c}_2;\quad \overset{-}{\psi}_2=\overset{-}{\psi}_2{}'-R\log \overset{-}{c}_2,$$

so kann auch geschrieben werden

$$R\left(-\log c_1+\overset{+}{\nu}_2\log\overset{+}{c}_2+\overset{-}{\nu}_2\log\overset{-}{c}_2\right)=-\psi_1'+\overset{+}{\nu}_2\overset{+}{\psi}_2{}'+\overset{-}{\nu}_2\overset{-}{\psi}_2{}',$$

wo das zweite Glied nur noch äusserst wenig von den Konzentrationen abhängig ist. Wird nun gesetzt

$$-\psi_1'+\overset{+}{\nu}_2\overset{+}{\psi}_2{}'+\overset{-}{\nu}_2\overset{-}{\psi}_2{}'=R\log K, \tag{2}$$

so wird
$$\log\frac{\left(\overset{+}{c}_2\right)^{\overset{+}{\nu}_2}\left(\overset{-}{c}_2\right)^{\overset{-}{\nu}_2}}{c_1}=\log K,$$

was mit (1) übereinstimmt.

Setzen wir weiter

$$c_1 = \frac{(1-\alpha)c}{1+\beta}; \quad \overset{+}{c_2} = \frac{\overset{+}{\nu_2}\alpha c}{1+\beta}; \quad \overset{-}{c_2} = \frac{\overset{-}{\nu_2}\alpha c}{1+\beta},$$

wo c die ursprüngliche Konzentration der gelösten Substanz ist und β der Dissociationsgrad des Wassers, so dass $1+\beta$ die totale Anzahl der Wassermoleküle ist, wenn ursprünglich auf c Salzmoleküle 1 Wasser-Doppelmolekül gegenwärtig war; die Gleichung (1) wird dann:

$$\left.\begin{aligned} \frac{(\alpha c)^{\nu_2}}{(1-\alpha)c} &= \frac{K(1+\beta)^{\nu_2-1}}{\left(\overset{+}{\nu_2}\right)^{\overset{+}{\nu_2}}\left(\overset{-}{\nu_2}\right)^{\overset{-}{\nu_2}}} = K', \\ \text{oder} \quad \frac{\alpha^{\nu_2}}{1-\alpha}\,c^{\nu_2-1} &= K', \end{aligned}\right\} \quad (3)$$

wenn $\overset{+}{\nu_2} + \overset{-}{\nu_2} = \nu_2$ gesetzt und die Konstanten-Gruppe im zweiten Gliede zu K' zusammengezogen wird[1]).

Nach (3) müsste nun z. B. für KCl gelten ($\nu_2 = 2$)

$$\frac{\alpha^2}{1-\alpha}\,c = K',$$

für $CaCl_2$ dagegen ($\nu_2 = 3$)

$$\frac{\alpha^3}{1-\alpha}\,c^2 = K'.$$

Doch war es schon seit vielen Jahren eine bekannte Thatsache, dass nur schwach dissociierte (organische) Säuren oder Basen dem theoretischen Verdünnungsgesetze folgen. Die stark dissociierten (anorganischen) Säuren, Basen und (organischen so gut wie anorganischen) Salze weichen bedeutend ab. Die Ursache dieses sonderbaren Verhaltens blieb bis jetzt völlig unaufgeklärt. Nur vermochte es Rudolphi i. J. 1895[2]) eine empirische Formel zu geben, der alle stark dissociierten Körper zu gehorchen scheinen, sei es — und das ist die merkwürdigste Thatsache — dass die Ionenzahl zwei, sei es dass dieselbe mehr als zwei betrug. Statt $\frac{\alpha^2}{1-\alpha}c = K'$ für KCl, und $\frac{\alpha^3}{1-\alpha}c^2$ für $CaCl_2$ wurde für beide Körperarten gefunden

$$\frac{\alpha^2}{1-\alpha}\,c^{1/2} = K''.$$

[1]) Man erinnere sich aus meiner letzteren Abhandlung, dass der Faktor $(1+\beta)^{\nu_2-1}$ eine Funktion von T und Ursache von Fehlern ist, die bei der Berechnung von Dissociationswärmen begangen sind (diese Zeitschr. **24**, 608).

[2]) Diese Zeitschr. **17**, 385.

Van't Hoff verbesserte dann etwas später in Schwarzwälder Wald- und Bergeinsamkeit[1]) auf höchst glückliche Weise obige Formel, indem er schrieb

$$\frac{(\alpha c)^{3/2}}{(1-\alpha)c} = \frac{\alpha^{3/2}}{1-\alpha} c^{1/2} = K'', \qquad (4)$$

so dass der Exponent ν_2 der Gleichung (3) sich immer $= 1^1/_2$ ergiebt, statt 2 oder mehr.

Die Sache wurde äusserst geheimnisvoll. Mir war es jedoch von Anfang an vorgekommen, dass es sich hier um eine durch sekundäre Ursachen bedingte, nicht im Wesen der Sache liegende Erscheinung handele. Schon im Frühjahre 1895[2]) äusserte ich, dass hier eine elektrische Störung vorliege, und auch in meiner zweiten Abhandlung „Über den osmotischen Druck etc.“ [3]) schrieb ich in diesem Sinne. Doch jetzt ist meine Meinung über die Sache, welche ich niemals aus dem Auge verlor, völlig gereift, und ich glaube nicht nur beweisen zu können, dass das Rudolphische Gesetz den Thatsachen nicht entspricht und dass dagegen das Ostwaldsche Gesetz sich ihnen gut anschliesst (siehe § 2); sondern vielmehr die Ursache der scheinbaren Abweichung der starken Elektrolyte vom Ostwaldschen Verdünnungsgesetze gefunden zu haben, und erklären zu können, warum gerade das Rudolphische Gesetz (in der van't Hoffschen Gestalt) scheinbar zutrifft.

2. **Prüfung der beiden Verdünnungsgesetze.** Dass das Rudolphische Verdünnungsgesetz in Wirklichkeit den Thatsachen nicht entspricht, können wir alle wissen. Denn wenn bei der Herleitung von verschiedenen Formeln das Ostwaldsche Gesetz benutzt wurde statt des Rudolphischen, schlossen sich merkwürdiger Weise die gefundenen Formeln immer sehr gut den Experimenten an, während doch meist stark dissociierte Körper betrachtet wurden. Und es würde in diesen Fällen die Benutzung des Rudolphischen Gesetzes zu ganz fehlerhaften Resultaten führen, d. h. ein Vergleich mit den experimentell gefundenen Werten würde grosse Abweichungen ergeben.

Darin liegt doch wohl schon eine Hinweisung, dass die wirklichen Dissociationsgrade α in der Lösung andere Werte haben als diejenigen, welche durch die elektrische Leitfähigkeit gefunden werden.

Ich führe jetzt zwei Beispiele an.

[1]) Diese Zeitschr. **18**, 300 (1895), geschrieben in Stühlingen.

[2]) Am Vorabend der Abreise von Prof. van't Hoff aus Amsterdam.

[3]) Diese Zeitschr. **18**, 274.

Erstens: die Lösungswärmen.

Für binäre Elektrolyte fand ich bekanntlich, mit Benutzung des Ostwaldschen Gesetzes[1])

$$L_{\text{Ostw.}} = \frac{2}{2-\alpha} RT^2 \frac{d \log s}{d\tau}. \qquad \text{(a)}$$

Da sich jedoch allgemein, unabhängig von einem speziellen Verdünnungsgesetze $L = \frac{\nu_2}{\nu_2 - (\nu_2 - 1)\alpha} RT \frac{d \log s}{d\tau}$ ergiebt, so wäre mit dem Rudolphischen Gesetze ($\nu_2 = {}^3/_2$)

$$L_{\text{Rud.}} = \frac{3}{3-\alpha} RT^2 \frac{d \log s}{d\tau}, \qquad \text{(b)}$$

d. h.

$$L_{\text{Rud.}} = \frac{3(2-\alpha)}{2(3-\alpha)} L_{\text{Ostw.}} \qquad \text{(c)}$$

Nun fand Fräulein van Maarseveen in ihrer Inauguraldissertation[2]) folgende Werte für die Lösungswärmen einiger organischer Silbersalze.

a. Essigsaures Silber (Seite 26). Mit $\alpha = 0{\cdot}713$ (elektrisch gefunden, somit nach mir nicht ganz genau) wurde nach meiner Formel (a) berechnet: $L_{\text{Ostw.}} = \underline{4369}$ g-Kal.

Somit würde, da hier nach (c) $L_{\text{Rud.}} = 0{\cdot}844\, L_{\text{Ostw.}}$,

$$L_{\text{Rud.}} = \underline{3688} \text{ g-Kal.}$$

sein. Experimentell wurde gefunden $L = \underline{4613}$ g-Kal., was jedenfalls besser mit meiner Formel, unter Zugrundelegung des Ostwaldschen Gesetzes (Differenz — 244), als mit derselben unter Benutzung des Rudolphischen Gesetzes übereinstimmt (Differenz — 925). Dass $L_{\text{Ostw.}}$ sich nicht vollkommen mit dem experimentell gefundenen Werte deckt, liegt wohl daran, dass die Berechnung mit einem ungenauen Wert von α ausgeführt wurde. Denn wenn das Rudolphische Gesetz nicht zutrifft, ist auch der elektrisch gefundene Wert von α, welcher diesem Gesetze gehorcht, nicht richtig, und sollte der genaue Wert von α auf ganz anderem Wege bestimmt werden (durch die Methode der Gefrierpunkts- oder Dampfdruckerniedrigung, oder der Siedepunktserhöhung).

Selbstverständlich würde sich niemals eine grosse Differenz zwischen dem elektrischen (also unrichtigen) Wert von α und dem genauen Wert ergeben, denn beide nähern sich der Einheit. Dass jedoch eine

[1]) Diese Zeitschr. **17**, 545 (1895).

[2]) Delsman & Nolthenius. Amsterdam 1897.

so grosse Verschiedenheit in den Faktoren $\left(\frac{2}{2-\alpha}\right.$ und $\left.\frac{3}{3-\alpha}\right)$ der Gleichungen (a) und (b) auftritt, liegt nicht daran, dass die **absoluten** Werte von α verschieden sind, sondern an der grossen Verschiedenheit der Differentialquotienten $\frac{d\alpha}{dc}$, je nachdem α sich nach dem einen oder dem anderen der beiden Verdünnungsgesetze ändert.

b. Propionsaures Silber (Seite 39). Mit $\alpha = 0{\cdot}744$ (elektrisch) wurde berechnet:

$$L_{\text{Ostw.}} = \underline{3789} \text{ g-Kal.}$$

Weiter ist hier $L_{\text{Rud.}} = 0{\cdot}836\ L_{\text{Ostw.}}$, oder

$$L_{\text{Rud.}} = \underline{3148} \text{ g-Kal.},$$

während experimentell gefunden wurde $\underline{3980}$ g-Kal.

Ostwald differiert nur -191, Rudolphi dagegen -832.

c. Isobuttersaures Silber (Seite 49). Mit $\alpha = 0{\cdot}718$ (elektrisch) wird berechnet:

$$L_{\text{Ostw.}} = \underline{2715} \text{ g-Kal.}$$

Da jetzt $L_{\text{Rud.}} = 0{\cdot}843\ L_{\text{Ostw.}}$ ist, so finden wir

$$L_{\text{Rud.}} = \underline{2289} \text{ g-Kal.},$$

während experimentell gefunden wurde $L = \underline{2860}$ g-Kal.

Ostwald weicht nur -145 ab, Rudolphi wiederum viel mehr, -571.

Es ist bemerkenswert, dass die prozentischen Abweichungen zwischen $L_{\text{Ostw.}}$ und $L_{\text{exp.}}$ immer das nämliche Vorzeichen und die nämliche Grösse besitzen: die Ostwaldschen Werte sind alle etwa 5 % zu niedrig. Bei a. etwa 5·3 %, bei b. 4·8 %, bei c. 5·1 %. Im Mittel 5·1 %. Diese Übereinstimmung in Zeichen und Grösse ist ein Beweis, dass hier eine gemeinsame Ursache zur Abweichung vorzuliegen scheint, nämlich dieser, dass die elektrisch bestimmten α-Werte alle um die nämliche Grösse zu klein sind. Wäre der α-Wert bei isobuttersaurem Silber statt $\alpha = 0{\cdot}718$ etwa $\alpha = 0{\cdot}78$, so würde $L_{\text{Ostw.}}$ mit dem experimentellen Werte übereinstimmen. Und desgleichen bei den zwei anderen Salzen. In der That werden die α-Werte, welche dem Rudolphischen Gesetze folgen (die elektrischen Werte), niedriger ausfallen als die, welche sich dem Ostwaldschen Gesetze anschliessen würden, was sich schon aus der Gestalt der beiden Formeln voraussehen lässt, denn nach dem Ostwaldschen Gesetze nähert sich die α-Kurve asymptotisch der Einheit, während nach dem Rudolphischen Gesetze diese Kurve sich mit einer Neigung proportional $c^{-1/2}$ der Einheitslinie nähert.

d. Orthonitrobenzoësäure.

Hier liegt ein Beispiel einer schwach dissociierten Säure vor, wo demnach die elektrisch gefundenen Werte von α nahezu richtig sind. (Denn diese Säure folgt gehorsam dem Ostwaldschen Verdünnungsgesetz.) Es wurde gefunden $\alpha = 0{\cdot}3034$. Und damit

$$L_{\text{Ostw.}} = \underline{7167} \text{ g-Kal.}$$

Jetzt giebt $L_{\text{Rud.}}$ selbstverständlich eine geringere Abweichung. Denn $\frac{3(2-\alpha)}{2(3-\alpha)}$ ist $= 0{\cdot}944$, somit — könnte hier von dem Rudolphischen Gesetze die Rede sein:

$$L_{\text{Rud.}} = \underline{6766} \text{ g-Kal.}$$

Es wurde experimentell gefunden $\underline{L = 7083}$.

Ostwald differiert jetzt + 84 g-Kal. oder $\underline{1{\cdot}2\,\%}$ des gefundenen Wertes, Rudolphi dagegen — 317 g-Kal. oder 4·5 %. Die Abweichung von 1·2 % fällt gänzlich innerhalb der kalorimetrischen und anderen Versuchsfehler, und es kann der nach meiner Formel (a) berechnete Wert als völlig übereinstimmend mit dem experimentell gefundenen (beide rund 7100 g-Kal.) angesehen werden.

In allen bis jetzt angeführten Thatsachen sehe ich nicht nur einen Beweis der Richtigkeit meiner Formel (a)[1]), sondern auch von der Richtigkeit des Ostwaldschen Verdünnungsgesetzes. Ein anderer Schluss scheint mir kaum möglich.

Ich will jedoch noch einen zweiten Beweis anführen für die Richtigkeit meiner These.

Zweitens: die alkoholisch-wässerigen Lösungen.

Nicht nur in rein-wässerigen Lösungen, sondern auch in alkoholisch-wässerigen Lösungen besteht ein Unterschied zwischen den auf elektrischem Wege und den nach anderen Methoden gefundenen Werthen von α, wie aus folgender merkwürdigen Thatsache hervorgeht.

Die jüngsten Untersuchungen, nämlich von Cohen, über Dissociation von Salzen etc. in Alkohol-Wassermischungen gaben u. a.

[1]) Ich erinnere daran, dass diese Formel eine Verbesserung war der älteren van't Hoffschen $L = iRT^2 \frac{d \log is}{d\tau}$, welche eine theoretische Ungenauigkeit enthielt. Fräulein v. Maarseveen hat in ihrer Inaugural-Dissertation gezeigt, dass die experimentell gefundenen L-Werte immer weniger von den nach meiner Formel berechneten Werten abweichen, als von denjenigen, welche nach der van't Hoffschen Formel berechnet wurden (vgl. die folgende Abhandlung Seite 91).

das sonderbare Resultat (siehe Seite 56 seiner Schrift)[1], dass bei Mischungen mit bis 60 Volumprozenten Alkohol der Dissociationsgrad des gelösten Salzes (elektrisch berechnet) der nämliche ist als bei reinem Wasser!

Selber jedoch an der Möglichkeit dieses Verhaltens zweifelnd, stellte Cohen Kontrollversuche an, indem er die Inversionsgeschwindigkeit des Rohrzuckers in diesen Lösungen bestimmte. Und diese ergaben dann auch ganz etwas anderes. Schon Kablukow und Zacconi[2]) hatten gefunden, dass Zusatz von Alkohol die Inversionsgeschwindigkeit in wässerigen Lösungen von *HCl* bedeutend verringert — dass demnach nach unseren heutigen Ansichten darüber der Dissociationsgrad des *HCl* durch diesen Zusatz bedeutend zurückgedrängt wird.

Folgende Tabelle aus der Arbeit von Kablukow und Zacconi verdeutlicht dieses Verhalten.

Inversionskonstante (mit *HCl* 0·1-norm. bei 25°).

In reinem Wasser	21·30
„ 10 Vol.-% Alkohol	20·80
„ 20 „ „	20·11
„ 30 „ „	18·68
„ 40 „ „	17·61
„ 50 „ „	16·66

Cohen äussert sich denn auch (Seite 58) folgenderweise:

„Diesem Thatbestand gegenüber drängt sich die Frage auf: Ist das elektrische Leitvermögen ein richtiges Mass zur Beurteilung der elektrolytischen Dissociation in Lösungen?“ Und weiter:

„Wo es Lösungen in Alkoholwassergemischen gilt, glaube ich auf Grund der in dieser Arbeit ausgeführten Versuche diese Frage verneinend[3]) beantworten zu dürfen.“

Ich schliesse mich dieser Äusserung vollkommen an; füge aber schon jetzt hinzu:

Die elektrisch bestimmten Werte von α sind bei stark dissociierten Elektrolyten niemals mit den wirklichen Werten dieser Grösse identisch.

---

[1]) Durch die „Batavische Gesellschaft für experim. Philosophie zu Rotterdam“ preisgekrönte Antwort (11. Sept. 1897) auf eine von mir gestellte Preisfrage (van Hengel, Rotterdam) (diese Zeitschr. 25, 1).

[2]) Berl. Ber. 25, 499 (1892) Referat. Inaugural-Dissertation von Kablukow (Petersburg, 1891), Seite 204 ff.

[3]) Von Herrn Cohen spatiiert.

Erklärungsversuch der Abweichungen vom Ostwaldschen Gesetze.

Und jetzt in letzter Instanz die Frage: Warum nicht identisch?

Nach (2) ist $\log K = \frac{1}{R}\left(-\psi_1' + \overset{+}{\nu_2}\overset{+}{\psi_2}' + \overset{-}{\nu_2}\overset{-}{\psi_2}'\right)$.

Nun ist $\psi_1 = s_1 - \frac{1}{T}(\varepsilon_1 + pv_1)$, wenn s_1 die molekulare Entropie, ε_1 die molekulare Energie und v_1 das molekulare Volum bedeutet. So auch $\overset{+}{\psi_2}$ und $\overset{-}{\psi_2}$. Weiter ist bekanntlich:

$$s_1 = k_1 \log T + \left(\frac{\partial \omega_1}{\partial \tau}\right)_{v_1} + (\eta_1)_0 - R \log c_1$$

$$\varepsilon_1 = k_1 \tau + \left(T\left(\frac{\partial \omega_1}{\partial \tau}\right)_{v_1} - \omega_1\right) + (\varepsilon_1)_0,$$

wenn k_1 der Grenzwert der spezifischen Wärme in vollkommenem Gaszustande ist, und $\omega_1 = \int p\,dv_1$. $(\eta_1)_0$ ist die Entropiekonstante, $(\varepsilon_1)_0$ die Energiekonstante.

Wir haben demnach, da $\psi_1 = \psi_1' - R \log c_1$:

$$\psi_1' = k_1 \log T - \frac{(\varepsilon_1)_0 - (\omega_1 - pv_1)}{T} + (\eta_1)_0 - k_1,$$

oder
$$\psi_1' = k_1 \log T - \frac{A_1}{T} + B_1.$$

Somit wird

$$\log K = \frac{1}{R}\left[(-k_1 + \overset{+}{\nu_2}\overset{+}{k_2} + \overset{-}{\nu_2}\overset{-}{k_2})\log T - \frac{-A_1 + \overset{+}{\nu_2}\overset{+}{A_2} + \overset{-}{\nu_2}\overset{-}{A_2}}{T} + \right.$$
$$\left. + (-B_1 + \overset{+}{\nu_2}\overset{+}{B_2} + \overset{-}{\nu_2}\overset{-}{B_2})\right],$$

oder
$$\log K = \frac{\Sigma(\nu_1 k_1)}{R}\log T - \frac{A}{T} + \log B,$$

wenn $\frac{1}{R}\Sigma(\nu_1 A_1) = A$ und $\frac{1}{R}\Sigma(\nu_1 B_1) = \log B$ gesetzt wird. Wir bekommen demnach schliesslich

$$\underline{\underline{K = Be^{-\frac{A}{T}} . T^{\frac{\Sigma(\nu_1 k_1)}{R}} = CT^{\frac{\Sigma(\nu_1 k_1)}{R}},}} \qquad (5)$$

wo folglich C noch eine Funktion von T ist. Nun ist bekanntlich in g-Kal.
$$k = 3 + n\,[1],$$
wenn n die Anzahl der im Molekül selbständig sich bewegenden Atome (oder Atomgruppen) ist. (Bei einem einzigen Atom ist n nicht $= 1$, sondern $= 0$ zu setzen.) Es ist daher:

---

[1]) Diese Zeitschr. **11**, 666.

$$k_1 = 3 + \nu_2;\ \overset{+}{k}_2 = 3;\ \overset{-}{k}_2 = 3,$$

so dass
$$-k_1 + \overset{+}{\nu}_2\overset{+}{k}_2 + \overset{-}{\nu}_2\overset{-}{k}_2 = 2\nu_2 - 3.$$

Und da $R = 2$ g-Kal, so ist

$$\frac{-k_1 + \overset{+}{\nu}_2\overset{+}{k}_2 + \overset{-}{\nu}_2\overset{-}{k}_2}{R} = \nu_2 - {}^3/_2, \tag{6}$$

und folglich nach (5)
$$K = C\,T^{(\nu_2 - {}^3/_2)} \tag{7}$$

Streng genommen ist diese Herleitung des Exponenten $\nu_2 - {}^3/_2$ nur dann strenge gültig, wenn wirklich die Ionen aus einem Atom bestehen. Denn nur dann ist $k_1 = 3 + \nu_2$; $\overset{+}{k}_2 = 3$; $\overset{-}{k}_2 = 3$. Zu diesem Typus gehören aber fast nur stark-dissociierte Körper. Doch giebt es auch stark-dissociierte Elektrolyte wie z. B. H-NO_3, $\frac{H}{H}SO_4$, wo eines der Ionen aus mehreren Atomen besteht. Alsdann wird offenbar z. B. $\overset{-}{k}_2 = 3 + \delta$, wo δ die supplementäre spezifische Wärme für die Atombewegung ist. Doch wird jetzt auch $k_1 = (3 + \nu_2) + \delta$ sein, da bei stark dissociierten Körpern die zusammengesetzte Atomgruppe, wie NO_3, SO_4, etc., in der nicht-dissociierten Molekel eine relativ grosse Bewegungsfreiheit besitzt und demnach die supplementäre Grösse δ auch hier einfach zu addieren ist. Die Thatsache der starken elektrolytischen Dissociation weist doch ja darauf hin, dass beim nichtdissociierten Molekül eine grosse Geneigtheit zur Spaltung besteht, und diese grössere Geneigtheit impliciert eine grössere Beweglichkeit und Unabhängigkeit der Teilgruppen. Bei schwach dissociierten Körpern dagegen haben wir uns zu denken, dass die Teilgruppen sich mit grösserer Kraft festhalten, und da wird, je grösser diese Kraft, sich $-k_1 + \overset{+}{\nu}_2\overset{+}{k}_2 + \overset{-}{\nu}_2\overset{-}{k}_2$ immer mehr der Null nähern. Denn alsdann gilt stets mehr der Satz: Spezifische Wärme des Ganzen = Summe der Wärmekapazitäten der Teile.

Die eine Grenze — bei stark dissociierten Körpern — von $\frac{\Sigma(\nu_1 k_1)}{R}$ ist also $= \nu_2 - {}^3/_2$, die andere Grenze — bei schwach dissociierten Elektrolyten — ist $= 0$. In wässerigen Lösungen kommen die Grenzfälle am meisten vor, doch machen sich auch Zwischenstufen geltend.

Denken wir uns jetzt, dass ein elektrischer (Wechsel-)Strom die Lösung durchsetzt. Die freiwerdende Joulesche Wärme ist pro Sekunde

$$W = J \times \Delta,$$

während nach dem Ohmschen Gesetze $J=\frac{\varDelta}{H}$, so dass

$$W=\frac{\varDelta^2}{H}.$$

$\varDelta$ ist die Potentialdifferenz zwischen den beiden Elektroden, H der elektrische Widerstand. Statt H kann auch geschrieben werden

$$H=\frac{l}{q}\,\frac{1}{\sigma},$$

wenn l die Länge, q der Durchschnitt des Gefässes ist, und σ die spezifische Leitfähigkeit. Wird dann noch für σ geschrieben $N\alpha\left(\overset{+}{\mu}+\overset{-}{\mu}\right)$, wo N die Anzahl der Salzmoleküle pro ccm, $\overset{+}{\mu}$ und $\overset{-}{\mu}$ die Wanderungsgeschwindigkeiten in elektrischen Einheiten sind, so wird

$$W=\frac{\varDelta^2}{l}\,qN\alpha\left(\overset{+}{\mu}+\overset{-}{\mu}\right).$$

Da das Volum des Gefässes lq cM^3 beträgt, so ist die freiwerdende Wärme pro ccm und pro Sekunde

$$\omega=\left(\frac{\varDelta}{l}\right)^2 N\alpha\left(\overset{+}{\mu}+\overset{-}{\mu}\right).$$

Diese Wärme verbreitet sich über die Umgebung. Ist c die Konzentration der Lösung, so befinden sich in jedem ccm im Ganzen $\frac{N}{c}$ Moleküle, so dass jeder einzelnen Molekel pro Sekunde die Wärme $\omega\frac{c}{N}=\omega'$ zugeführt wird, nämlich:

$$\omega'=\left(\frac{\varDelta}{l}\right)^2\left(\overset{+}{\mu}+\overset{-}{\mu}\right)\alpha c. \tag{8}$$

Diese Wärme wird fortwährend zugeführt. Dadurch, dass die Wärmekapazität des Lösungsmittels grösser ist als diejenige der einzelnen Salzmolekeln und Ionen, wird die Temperaturerhöhung dieser letzteren relativ viel grösser sein als die der wässerigen Umgebung. Fortwährend wird jedoch durch Leitung nach aussen, von der Oberfläche des Gefässes aus, Wärme fortgeführt, doch wird es deutlich sein, dass wegen der geringen Leitfähigkeit der Lösung für die Wärme, die zugeführte Wärme immerhin viel grösser sein wird als die fortströmende, so dass in der ganzen Ausdehnung der Strombahn die Temperatur der Salzmolekeln und Ionen einen sehr hohen Wert erreichen wird, ohne dass wir an der Oberfläche des Gefässes eine bedeutende Temperaturerhöhung bemerken werden. Und das nicht allein dadurch, dass an der Oberfläche die Wärme ungestört der kälteren Luftumgebung

abgegeben wird, sondern auch, wie wir bemerkten, dadurch, dass die Wassermoleküle nicht entfernt eine so hohe Temperatur erreichen werden als die Ionen (und als die Salzmoleküle, welche mit diesen in stetiger Wechselwirkung stehen), welche als Träger der elektrischen Bewegung die grösste Agitation erleiden und dadurch den grössten Anteil von der Erwärmung bekommen werden.

Ist demnach f ein gewisser Faktor, so kann allgemein gesetzt werden:

$$T = f\omega',$$

und das mit desto grösserer Genauigkeit, je nachdem die einseitige Temperaturerhöhung der Salzmoleküle eine höhere sein wird. So lange der elektrische Strom durch die Lösung geht, wird folglich die Konstante K zeitlich geändert werden, in dem Sinne, dass nach (7)

$$K = C(f\omega')^{\nu_2 - 3/2}$$

wird, oder wenn die Konstantengruppe $C\left[f\left(\frac{\varDelta}{l}\right)^2\left(\overset{+}{\mu} + \overset{-}{\mu}\right)\right]^{\nu_2 - 3/2} = C'$ gesetzt wird:

$$K = C'(\alpha c)^{\nu_2 - 3/2}. \tag{9}$$

Die allgemeine Ostwaldsche Gleichung (3), nämlich:

$$\frac{(\alpha c)^{\nu_2}}{(1-\alpha)c} = K'$$

wird alsdann

$$\frac{(\alpha c)^{\nu_2}}{(1-\alpha)c} = K''(\alpha c)^{\nu_2 - 3/2},$$

oder

$$\frac{(\alpha c)^{3/2}}{(1-\alpha)c} = K'', \tag{10}$$

d. h. die Rudolphi-van't Hoffsche Gleichung (4), unabhängig von der Ionenanzahl ν_2.

Wir können demnach sagen: Bei starken Elektrolyten, wo $\frac{1}{R}\Sigma(\nu_1 k_1) = \nu_2 - 3/2$ ist, wird die Temperaturerhöhung in der Strombahn die Dissociationskonstante derart modifizieren, dass das Ostwaldsche Gesetz in das Rudolphische übergeht. Die elektrisch bestimmten Werte von α sind dann auch alle unrichtig.

Wäre der Wert von f bekannt, so könnte aus K'' (Rudolphi), K' (Ostwald) berechnet werden und dadurch die wahren Werte von α. Doch wird es bei unserer völligen Unkenntnis dieser Grösse unvermeidlich sein, bei starken Elektrolyten andere Methoden zu benutzen zur genaueren Bestimmung der Aktivitätskoëffizienten α.

Bei Salzlösungen in Alkohol haben wir ein Beispiel von mittlerer Dissociation. Die Geneigtheit zu elektrolytischer Spaltung ist hier eben

nicht gross und so finden wir denn auch hier weder das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz, noch das Rudolphische erfüllt, wie Herr Cohen (Seite 11) an einem Beispiel deutlich macht.

Kaliumacetat.

V	μ	$100\,K_{\text{Ostw.}}$	$100\,K_{\text{Rud.}}$
11·4	8·28	0·242	0·82
113	17·18	0·055	0·59
1120	27·0	0·014	0·47
3520	29·2	0·006	0·36
∞	31·3	—	—

Immerhin nähert sich dieses Salz mehr dem Rudolphischen als dem Ostwaldschen Gesetze, d. h. es ist bei diesen alkoholischen Lösungen $\frac{1}{R}\left(-k_1 + \overset{+}{v}_2\overset{+}{k}_2 + \overset{-}{v}_2\overset{-}{k}_2\right)$ weniger von $v_2 - {}^3/_2$ als von 0 entfernt.

Deutlich bin ich mir verschiedener Schwächen bewusst, welche obigem Erklärungsversuch anhaften. Doch glaube ich, auf richtigem Wege zu sein, und überlasse es gern besseren Kräften, die Theorie zu vervollständigen und hier und da zu berichtigen. Nur das wollte ich am Schlusse noch einmal wiederholen:

Obgleich α immer durch $\frac{\mu_v}{\mu_\infty}$ bestimmbar bleibt, so ist dieses α nicht identisch mit dem α-Wert, welcher bei Abwesenheit des elektrischen Stromes in der Lösung besteht. Der mittels des elektrischen Stromes bestimmte α-Wert ist ein gerade durch diesen Strom modifizierter, unrichtiger Wert.

Utrecht, 11. Dezember 1897.

Ueber die Beziehung zwischen Lösungswärme, Löslichkeit und Dissociationsgrad.

Nach Versuchen von Dr. **Gertrud van Maarseveen** mitgeteilt
von
Heinrich Goldschmidt.

Gelegentlich meiner Untersuchungen über die molekulare Löslichkeitserhöhung[1]) habe ich von der von van't Hoff gegebenen bekannten Gleichung

$$\frac{dlc}{dT} = \frac{q}{2iT^2}$$

Gebrauch gemacht, um den Dissociationsgrad des *p*-Nitrophenolnatriums aus seiner Löslichkeit und seiner Lösungswärme zu berechnen. Ich hatte damals (1895) im Anschluss daran begonnen, die Gültigkeit der oben gegebenen Gleichung für krystallwasserfreie schwerlösliche Salze zu prüfen, und beschäftigte mich zunächst damit, die Löslichkeit, die Lösungswärme und den Dissociationsgrad des Silberacetats möglichst genau festzustellen. In einer bald nach Beginn meiner Arbeit erschienenen Abhandlung von Rudolphi[2]) war derselbe Gegenstand behandelt, indessen hatte Rudolphi, abgesehen von einem später korrigierten Fehler im theoretischen Teil, keine eigenen Löslichkeitsbestimmungen ausgeführt, sondern sich der Angaben anderer bedient, auch standen ihm nicht die Lösungswärmen der von ihm behandelten Salze zur Verfügung, so dass er Theorie und Erfahrung nicht miteinander vergleichen konnte. Darum habe ich die Untersuchung fortgesetzt. Bot sie doch auch einen Weg, um zwischen der von van't Hoff aufgestellten Formel und einer anderen, von J. J. van Laar herrührenden zu entscheiden. Van Laar hatte seine Formel schon früher[3]) entwickelt und gelegentlich einer sich an Rudolphis Arbeit anknüpfenden Polemik von neuem mit Nachdruck hervorgehoben[4]). Ich habe dann, da ich, durch andere Arbeiten in Anspruch genommen, die Untersuchung nicht so fördern konnte, wie es wünschenswert war, im Januar 1896 Fräulein G. van Maarseveen ver-

[1]) Diese Zeitschr. **17**, 145.
[2]) Diese Zeitschr. **17**, 277.
[3]) Diese Zeitschr. **15**, 472.
[4]) Diese Zeitschr. **17**, 545.

anlasst, meine Versuche über das Silberacetat zu wiederholen und auf andere schwerlösliche Substanzen auszudehnen.

Die von van Laar entwickelte Formel lautet

$$\frac{dlc}{dT} = \frac{q}{2T^2} \cdot \frac{2-\alpha}{2},$$

wenn es sich um einen binären Elektrolyten handelt. c ist die Löslichkeit, q die Lösungsmenge, α der Dissociationsgrad. Bei der Ableitung dieser Formel wurde berücksichtigt, dass durch die Änderung der Konzentration einer gesättigten Lösung bei Änderung der Temperatur der Dissociationsgrad des gelösten Salzes gleichfalls geändert wird. Um diese Änderung zu berechnen, wandte van Laar das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz an, das für starke Elektrolyte, was er auch hervorhebt, nicht gültig ist.

Um zwischen den beiden Formeln zu entscheiden, war es erstens einmal nötig, die Löslichkeit schwer löslicher Elektrolyte möglichst genau zu bestimmen. Zweitens war der Dissociationsgrad der gesättigten Lösungen durch Leitfähigkeitsbestimmungen festzustellen. Drittens musste die Lösungswärme der Körper kalorimetrisch gemessen werden. Dann waren die Grössen c, α, bezw. i und q in den Gleichungen gegeben und man konnte durch Berechnung einer derselben aus den beiden anderen die Gültigkeit der Formeln prüfen.

Ich habe als geeignete Substanzen die Silbersalze der Essigsäure, Propionsäure und Isobuttersäure gewählt, ferner die *o*-Nitrobenzoësäure. Letztere Substanz bot den Vorteil, dass sie zwar ziemlich weitgehend dissociiert ist, aber doch noch dem Verdünnungsgesetz folgt. Man durfte daher erwarten, dass gerade bei diesem Körper es sich am deutlichsten herausstellen würde, ob die von van Laar vertretene Auffassung berechtigt sei.

Bestimmung der Löslichkeit.

Alle Löslichkeitsbestimmungen wurden mit dem von mir beschriebenen Apparate[1]) ausgeführt. Dieser hatte, da es sich um schwerer lösliche Substanzen handelte, etwas grössere Dimensionen, so dass immer 50 ccm Lösung gewonnen werden konnten. Zum Auffangen der Lösung diente ein Masskolben von 50 ccm Inhalt. Beim Filtrieren aus dem eigentlichen Löslichkeitsapparate wurde darauf geachtet, dass er bis zur Marke angefüllt wurde. So konnte die Löslichkeit nicht nur dem Gewichte, sondern auch dem Volumen nach bestimmt werden, was für

[1]) Diese Zeitschr. **17**, **153**.

die Leitfähigkeitsmessungen in den gesättigten Lösungen von Wichtigkeit war. Die Zeit, die zur Erreichung vollständiger Sättigung nötig war, variierte bei den verschiedenen Substanzen sehr stark. Während beim Silberacetat drei- bis vierstündiges Rühren genügte, musste bei anderen Körpern 7—9 Stunden gerührt werden. Stets wurden die Löslichkeiten bei 20, 25 und 30° C. bestimmt.

Löslichkeit des Silberacetats.

Die Menge des gelösten Silberacetats wurde durch Ausfällen des Silbers als Chlorsilber und Wägen desselben im Goochschen Tiegel bestimmt. Das Salz war durch Umkrystallisieren gereinigt. Die Analyse desselben ergab 64·53 % Silber gegen 64·65 % berechnet. Die folgenden Zahlen geben die Anzahl Gramme Silberacetat, die bei den betreffenden Temperaturen in 100 g Wasser gelöst sind, an[1]).

	20°	25°	30°
	1·0342	1·1225	1·2139
	1·0388	1·1228	1·2126
	1·0323	1·1219	
Mittel:	1·0351	1·1224	1·2132

50 ccm der gesättigten Lösung enthalten bei 25° 0·559 g $AgC_2H_3O_2$. Normalität 0·0669.

Löslichkeit des Silberpropionats.

Das propionsaure Silber, das von den später zu besprechenden kalorimetrischen Versuchen herrührte, bildete nach dem Umkrystallisieren weisse Blättchen. Prozentgehalt an Silber gefunden 59·53, gegen 59·64 berechnet. Die Menge des gelösten Salzes wurde, wie oben beschrieben, gewichtsanalytisch festgestellt. Die Herstellung einer gesättigten Lösung erfordert beim Propionat beträchtlich längere Zeit, als beim Acetat, 6—7 Stunden, auch ist es nötig, das Salz vor dem Eintragen in den Löslichkeitsbestimmungsapparat erst in einer Reibschale anhaltend mit Wasser zu verreiben, um bessere Benetzung durch die Flüssigkeit zu erzielen. Die Löslichkeit (Gramme Salz auf 100 g Wasser) ergab sich, wie folgt

[1]) Die analytischen Daten dieser und der übrigen Löslichkeitsbestimmungen, sowie die Einzelheiten der kalorimetrischen Messungen und der Leitfähigkeitsbestimmungen sind in der Dissertation von Dr. G. van Maarseveen, Zürich 1897, enthalten.

	20°	25°	30°
	0·8483	0·9043	0·9695
	0·8485	0·9076	0·9701
	0·8472	0·9059	
Mittel:	0·8480	0·9059	0·9698

50 ccm enthalten bei 25° 0·4519 g $AgC_3H_5O_2$. Normalität 0·0499.

Löslichkeit des Silberisobutyrats.

Das in schönen weissen Blättchen krystallisierende Salz, das durch Fällung von Silbernitratlösung mit isobuttersaurem Natron bereitet war, enthielt 55·20 % Silber (55·36 % ber.). Es musste, wie das Propionat, vor Beginn der Löslichkeitsbestimmung mit Wasser verrieben werden. Die Bestimmung erforderte 7—9 Stunden. Der Gehalt an Salz in 100 Gewichtsteilen Wasser war der folgende:

	20°	25°	30°
	0·9992	1·0448	1·1000
	0·9983	1·0435	1·1028
	0·9983	1·0445	1·1040
Mittel:	0·9986	1·0442	1·1022

50 ccm der bei 25° gesättigten Lösung enthalten 0·5198 g $AgC_4H_7O_2$. Normalität 0·0533.

Löslichkeit der *o*-Nitrobenzoësäure.

Die angewandte Säure zeigte nach dem Umkrystallisieren den Schmelzpunkt 144°. Die Angabe, dass der Körper bei 147° schmilzt, ist entschieden unrichtig, was auch mit den kürzlich veröffentlichten Angaben von Kellas[1]) übereinstimmt. Die Säure wurde durch Bestimmung der Leitfähigkeit auf ihre Reinheit geprüft. Die Affinitätskonstante wurde im Mittel zu 0·00613 gefunden[2]), während Ostwald[3]) 0·00616 angiebt.

Die Herstellung gesättigter Lösungen erforderte mindestens 9 Stunden. Die Löslichkeit wurde durch Titration der gewogenen Lösungen mit ungefähr 0·1 norm. Barytwasser in der Anwendung von Phenolphtaleïn als Indikator bestimmt. In 100 Gewichtsteilen Wasser lösen sich bei den verschiedenen Temperaturen die folgenden Gewichtsteile Säure.

---

[1]) Diese Zeitschr. **24**, 222.

[2]) Die Leitfähigkeitsbestimmungen boten im Gegensatz zu den Angaben von Euler (diese Zeitschr. **21**, 267) keinerlei Unregelmässigkeiten dar. Bei den Verdünnungen 98, 196 und 392 Liter wurden die Konstanten (100*k*) 0·607, 0·618, 0·616 gefunden.

[3]) Diese Zeitschr. **3**, 259.

	20°	25°	30°
	0·6635	0·7848	0·9225
	0·6429	0·7878	0·9158
	0·6567	0·7769	0·9192
		0·7658	
Mittel:	0·6543	0·7788	0·9215

50 ccm der bei 25° gesättigten Lösung enthalten 0·388 g *o*-Nitrobenzoësäure. Normalität 0·0465. Die Übereinstimmung zwischen den einzelnen Versuchen ist hier lange nicht so gut, als bei den Silbersalzen, ein Beweis dafür, wie schwierig es ist, gesättigte Lösungen derartiger Substanzen herzustellen. Die Normalität der bei 25° gesättigten Lösung wurde erheblich grösser gefunden, als der Angabe von Paul[1]) (0·04419) entspricht.

Bestimmung des Dissociationsgrades der gesättigten Lösungen mittels der Leitfähigkeit.

Sämtliche Bestimmungen wurden bei 25° ausgeführt. Die Silbersalze wurden bei 25° einige Stunden, wie es eben nach den Erfahrungen bei den Löslichkeitsbestimmungen für jedes Salz nötig war, in einem cylindrischen Rohr mittels des Wittschen Rührers mit Wasser gerührt, dann liess man das Salz sich absetzen, tauchte die auf 25° vorgewärmten Elektroden ein und bestimmte in gewöhnlicher Weise die Leitfähigkeit. Sodann wurde das Rühren des Salzes mit Wasser fortgesetzt und nach einiger Zeit wieder die Leitfähigkeit bestimmt, bis bei zwei aufeinander folgenden Versuchen die gleichen Werte erhalten wurden. Der Dissociationsgrad wurde aus den für die molekulare Leitfähigkeit μ_v gefundenen Werten durch Division durch die Leitfähigkeit bei unendlich grosser Verdünnung μ_∞ berechnet. Für μ_∞ wurde die Summe der Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen genommen, wie sie sich aus der Zusammenstellung von Bredig[2]) ergeben. Die Widerstandskapazität des Messgefässes (k) betrug 893·9, die Messungen wurden stets so vorgenommen, dass der Schleifkontakt auf die Mitte der Brücke eingestellt wurde. In der folgenden Tabelle der Leitfähigkeiten und Dissociationsgrade der bei 25° gesättigten Lösungen der Silbersalze bedeutet w den Widerstand, c die Normalität der gesättigten Lösung, α den Dissociationsgrad.

Untersuchtes Salz.	w	c	μ_v	μ_∞	α
Silberacetat	192·5	0·0669	69·41	97·4	0·713
Silberpropionat	257·5	0·0499	69·56	93·4	0·744
Silberisobutyrat	259·5	0·0533	64·64	90·0	0·718

[1]) Diese Zeitschr. **14**, 111. [2]) Diese Zeitschr. **13**, 191.

Die Werte für die molekulare Leitfähigkeit (μv) der drei Salze stimmen angenähert mit den von Rudolphi (l. c.) bestimmten 70·04, 69·03 und 64·26 überein. Hierbei sind aber die von Raupenstrauch[1]) angegebenen Löslichkeiten benutzt, und von diesen sind nur die für Silberacetat gefundenen Werte richtig. Die für das Isobutyrat und besonders die für das Propionat gefundenen Zahlen sind aber entschieden unrichtig, was bei der von Raupenstrauch benutzten Versuchsanordnung nicht zu verwundern ist.

Um den Dissociationsgrad der gesättigten Lösung der *o*-Nitrobenzoësäure zu finden, bedurfte es keiner besonderen Bestimmung. Mit Hilfe der Affinitätskonstante dieser Säure, die bei 25° 0·00616 beträgt, und der gefundenen Normalität der gesättigten Lösung (0·0465) lässt sich mit Hilfe des Verdünnungsgesetzes α für die gesättigte Lösung zu 0·304 berechnen.

Die Bestimmung der Lösungswärmen.

In den oben gegebenen Gleichungen für die Beziehung zwischen Lösungswärme, Löslichkeit und Dissociationsgrad bedeutet q bekanntlich die Lösungswärme in gesättigter Lösung. Mit dieser numerisch gleich, aber dem Vorzeichen nach entgegengesetzt ist die Präzipitationswärme. Diese letztere wurde für die drei Silbersalze bestimmt.

In einem Platinkalorimeter wurden 250 ccm einer Silbernitratlösung (10—15 g Nitrat enthaltend) mit 250 ccm einer Lösung des Natronsalzes der betreffenden Säure gefällt. Bei der Bestimmung für Silberacetat wurde mehrfach umkrystallisiertes Natriumacetat genommen, bei den beiden anderen Salzen wurde so verfahren, dass die Lösungen der betreffenden Säuren mit reiner, aus metallischem Natrium hergestellter Natronlauge genau neutralisiert wurden. Das Natronsalz wurde stets im Überschuss gegen das Silbernitrat angewandt (ungef. 2·2 Mol auf 1 Mol $AgNO_3$), um möglichst vollständige Fällung zu erzielen. Wenn der Temperaturausgleich eingetreten und der Gang des Thermometers wieder regelmässig geworden war, wurde ein Teil des Kalorimeterinhalts rasch durch ein Faltenfilter in einen Masskolben filtriert und in der Lösung der Silbergehalt quantitativ bestimmt. So wurde die Menge des Silbernitrats bestimmt, das nicht als fettsaures Salz ausgefallen war, und damit war die Menge des wirklich ausgeschiedenen Silbersalzes gegeben. Die Temperaturmessungen geschahen mittels zweier in $^1/_{50}$ Grade geteilter Thermometer, die miteinander verglichen waren. In der folgen-

[1]) Chem. Monatshefte **6**, 562.

den Tabelle sind die molekularen Präzipitationswärmen der drei Silbersalze in kleinen Kalorien enthalten.

	$AgC_2H_3O_2$	$AgC_3H_5O_2$	$AgC_4H_7O_2\ i$
	4646	3969	2885
	4600	3975	2834
	4593	3996	—
Mittel:	4613	3980	2860

Die Lösungswärmen sind demnach — 4613, — 3980, — 2860 Kal.

Die Lösungswärme der *o*-Nitrobenzoësäure wurde in der Weise gefunden, dass einerseits die Neutralisationswärme der festen, andererseits die Neutralisationswärme der in möglichst gesättigter Lösung befindlichen Säure gemessen wurde. Die Differenz der beiden Neutralisationswärmen ist die Lösungswärme.

Die Neutralisationswärme der gelösten Säure wurde so bestimmt, dass in das Kalorimeter, in dem sich die möglichst gesättigte Lösung der Säure befand, ein dünnwandiges, zugeschmolzenes Glaskölbchen, in dem Natronlauge enthalten war, gestellt wurde. Nach mehrstündigem Stehen, wenn Temperaturausgleich eingetreten war, wurde das Kölbchen zertrümmert und die eintretende Wärmeentwickelung gemessen. Die Versuche boten Schwierigkeiten, denn infolge der Schwerlöslichkeit der *o*-Nitrobenzoësäure konnten nur recht verdünnte Lösungen angewandt werden und die bei der Neutralisation auftretende Temperaturerhöhung war ziemlich klein. Die Neutralisationswärme der festen Säure fand man, indem in dem mit Natronlauge gefüllten Kalorimeter ein mit fester Nitrobenzoësäure beschicktes Kölbchen zerbrochen wurde. Folgende Werte wurden erhalten:

	Neutralisationswärme der gelösten Säure	Neutralisationswärme der festen Säure
	16280	9371
	16573	9361
	16494	
Mittel:	16449	9366

Demnach beträgt die Lösungswärme — 7083 Kal. In der Litteratur (Beilstein **2**, 1230) findet sich eine Angabe von Alexejew und Werner, wonach die Neutralisationswärme der gelösten Säure 17266 Kal. betragen soll, doch konnte ein so hoher Wert nie erhalten werden.

Prüfung der verschiedenen Formeln für die Beziehung von Lösungswärme, Löslichkeit und Dissociationsgrad.

Nachdem die Löslichkeiten, die Dissociationsgrade der gesättigten Lösungen und die Lösungswärmen der drei Silbersalze und der *o*-Nitro-

benzoësäure bestimmt waren, konnte zur Prüfung der beiden Formeln

$$\frac{dlc}{dT} = \frac{q}{2(1+\alpha)T^2} \tag{1}$$

und

$$\frac{dlc}{dT} = \frac{q}{2T^2} \cdot \frac{2-\alpha}{2} \tag{2}$$

geschritten werden. Zunächst wurden die beiden Differentialgleichungen integriert. Setzt man innerhalb kleiner Temperaturintervalle α und q als unabhängig von der Temperatur, so erhält man aus Gleichung (1)

$$l\frac{c_2}{c_1} = \frac{q}{2(1+\alpha)} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2} \tag{3}$$

aus Gleichung (2)

$$l\frac{c_2}{c_1} = \frac{q(2-\alpha)}{4} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2}. \tag{4}$$

Für c_1 und c_2 wurden die Löslichkeiten bei 20 und bei 30° eingesetzt, T_1 und T_2 waren also 293 und 303. Nun wurde einmal für q die gefundene Lösungswärme eingesetzt und die Gleichungen wurden nach α, dem Dissociationsgrad aufgelöst[1]). Der so gefundene Wert von α wurde mit dem aus der Leitfähigkeit für die bei 25°, der Mitteltemperatur, beobachteten Wert verglichen. Andererseits wurde der beobachtete Wert für α eingesetzt und q, die Lösungswärme, berechnet. Diese wurde dann mit der kalorimetrisch bestimmten verglichen. In der folgenden Tabelle sind die beobachteten und die berechneten Werte zusammengestellt.

Substanz	Dissociationsgrad gef.	Dissociationsgrad nach (3) ber.	Dissociationsgrad nach (4) ber.	Lösungswärme gef.	Lösungswärme nach (3) ber.	Lösungswärme nach (4) ber.
Silberacetat	0·713	0·636	0·775	— 4613	— 4828	— 4369
Silberpropionat	0·744	0·670	0·803	— 3980	— 4155	— 3789
Silberisobutyrat	0·718	0·632	0·787	— 2860	— 3010	— 2715
o-Nitrobenzoësäure	0·304	0·117	0·339	— 7083	— 7925	— 7167

Vergleicht man die gefundenen und die nach den beiden Formeln berechneten Werte für Dissociationsgrad und Lösungswärme, so sieht man, dass bei den drei Silbersalzen weder die Formel von van't Hoff, noch die von van Laar befriedigt. Erstere giebt die Dissociationsgrade zu klein, die Lösungswärme zu gross, bei letzterer besteht gerade das umgekehrte Verhältnis. Die gefundenen Werte liegen in der Mitte zwischen den nach den beiden Formeln berechneten, und man hat so ein Mittel

[1]) Für die Gaskonstante wurde stets der Wert 2 angewandt, der nach den Berechnungen von van Laar (diese Zeitschr. 11, 442) der richtigste zu sein scheint.

an der Hand, um Dissociationsgrade, bezw. Lösungswärmen von starken Elektrolyten aus den Löslichkeiten in ziemlicher Annäherung berechnen zu können.

Bei der *o*-Nitrobenzoësäure, für die im Gegensatz zu den Silbersalzen das Verdünnungsgesetz gültig ist, zeigt es sich, dass man mittels der van Laarschen Formel, deren Voraussetzungen hier völlig zutreffen, viel besser stimmende Werte erhält, als mit der Formel von van't Hoff. Freilich darf man nicht ausser acht lassen, dass die Löslichkeiten und die Lösungswärme bei dieser Substanz nicht mit der Genauigkeit bestimmt werden konnten, wie bei den Silbersalzen.

Diese Arbeit ist im chemischen Universitätslaboratorium zu Amsterdam ausgeführt worden.

Heidelberg, im Dezember 1897.

Ueber die Lichtbrechung von Luft, Sauerstoff, Stickstoff, Argon, Wasserstoff und Helium.

Von

W. Ramsay und **M. W. Travers**[1]).

Während einer Untersuchung über die Natur des Heliums wurden viele Versuche über seine Brechung mit Hilfe eines Apparates ausgeführt, welcher dem von Lord Rayleigh beschriebenen[2]) ähnlich war. Da die Brechung des Heliums sehr klein ist, ergab es sich als nicht zweckmässig, diesen Wert unmittelbar gegen Luft zu bestimmen; es wurde daher Helium mit Wasserstoff, und dieses mit Luft verglichen. Um diese Messungen zu prüfen, wurde weiter Wasserstoff mit Sauerstoff und mit argonfreiem Stickstoff verglichen. Nachdem einige dieser Messungen ausgeführt worden waren, ergab sich, dass die Brechung der Luft nicht mit der aus der der Bestandteile berechneten übereinstimmte. Demnach erschien es zweckmässig, die Brechung dieser Gase für weisses Licht genauer zu bestimmen, um den möglichen Fehler in den Messungen zu entdecken. Da ausserdem die Physiker nicht immer genügende Sorgfalt auf die chemische Reinheit ihrer Materialien verwenden, so lag hierin ein weiterer Grund für die Durchführung der Untersuchung.

Der Apparat. Aus der Abhandlung von Lord Rayleigh ergiebt sich, dass die Brechung auf folgende Weise gemessen wird. Das Licht einer Petroleumlampe geht durch einen feinen Spalt, der mit einem Rasiermesser in Zinnfolie geschnitten worden ist, die auf Glas geklebt war. Mittels einer achromatischen Plankonvexlinse von etwa 28 cm Brennweite wird das Licht parallel gemacht. Es wird dann geteilt. Der obere Anteil geht durch die Luft und die Strahlen werden, nachdem das äussere Licht durch zwei weite Spalten abgeblendet ist, durch eine zweite ähnliche Linse wieder vereinigt, und die entstandenen Interferenzstreifen durch eine Cylinderlinse von sehr kurzer Brennweite beobachtet. Der untere Anteil des Lichtbündels geht durch zwei Röhren von 21 cm Länge und 0·6 cm Weite, die dicht bei einander liegen und an den Enden durch planparallele Gläser verschlossen sind.

[1]) Von den Verfassern aus den Proceedings of the Royal Society eingesendet.

[2]) Proc. of the Roy. Soc. **59**, 203. — Diese Zeitschr. **19**, 366 (1896).

Jede dieser Röhren enthält eines der zu untersuchenden Gase und ist mit einem Manometer und einem verschiebbaren Gefäss verbunden; durch Heben und Senken des letzteren kann der Druck des Gases so verändert werden, dass die in der unteren Hälfte des Gesichtsfeldes gebildeten Interferenzstreifen mit den stationären der oberen Hälfte in eine Linie fallen. Die Messungen werden auf diese Weise zunächst bei Drucken gemacht, welche nicht weit von dem der Atmosphäre verschieden sind; dann werden die Druckgefässe gesenkt und nach der Erreichung des erneuten Zusammenfallens der Interferenzbanden die entsprechenden niederen Drucke abgelesen. Die Brechungen verhalten sich dann umgekehrt, wie die Drucke. Ein Einfluss der Temperatur kommt nicht zur Geltung, da die Röhren ebenso wie die Manometer dicht nebeneinander liegen, und als gleichen Temperatureinflüssen unterliegend angesehen werden können.

Die Genauigkeit dieser Methode verhält sich umgekehrt, wie der Wert der Brechung der Gase. Denn wenn das Gas eine geringere Brechung hat, so bringt eine gleiche Änderung des Druckes den Durchgang einer geringeren Anzahl von Streifen durch das Gesichtsfeld hervor, als wenn die Brechung gross ist. Da die Sicherheit der Ablesung auf $^1/_{25}$ eines Streifens geschätzt werden kann, und bei Gasen, wie Stickstoff, Sauerstoff oder Argon 30 bis 40 Streifen durch das Gesichtsfeld gingen, so kann die Genauigkeit der Messungen auf $^1/_{750}$ bis $^1/_{1000}$ geschätzt werden.

Die Röhren, die das zu untersuchende Gas enthielten, waren mit einer Töplerschen Pumpe verbunden. Jede Beobachtungsröhre wurde vor der Zulassung des Gases luftleer gepumpt, so dass in einer verbundenen Plückerröhre eine glänzende Phosphorescenz eintrat. Dann wurden die Röhren mit den Versuchsgasen ausgewaschen und die schliessliche Gasmenge mittels einer Vorrichtung hineingebracht, deren Beschreibung im Journ. of the Chem. Soc. **67**, 686 zu finden ist.

Die Reinheit der Gase. Wasserstoff wurde durch Erwärmen einer Röhre mit Wasserstoffpalladium hergestellt, das aus Palladiumschwamm mit Wasserstoff aus reinem Zink und reiner Schwefelsäure erhalten worden war. Die Röhre wurde in der Kälte ausgepumpt und dann gelinde erwärmt, dann wieder abgekühlt und ausgepumpt. Der Wasserstoff wurde, nachdem er langsam durch eine Röhre mit Phosphorpentoxyd gegangen war, in die Versuchsröhre übergeführt.

Sauerstoff. Dieses Gas wurde durch Erwärmen einer kleinen Röhre mit Kaliumpermanganat erhalten. Eine grosse Menge des Gases liess man entweichen, worauf die zu den Versuchen dienende Menge gesammelt wurde.

Stickstoff. Stickstoff wurde aus einem Gemenge von Salmiak und Natriumnitrit gewonnen, zu welchem eine geringe Menge Kupfersulfat gefügt worden war. Der Apparat wurde leer gepumpt, bevor die Lösungen hineingebracht wurden, und diese waren gekocht und während des Siedens verkorkt worden. Das Gas wurde über rotglühendes Kupfer geführt; das aus der alkalischen Flüssigkeit frei gewordene Ammoniak reagierte so mit etwa vorhandenen Oxyden des Stickstoffs unter Wasserbildung. Nach dem Verwerfen eines erheblichen Anteils wurde das Gas in einer Röhre über Schwefelsäure gesammelt, dann in eine zweite Röhre mit einer sehr starken Kalilösung übergeführt und dann in den Apparat gelassen.

Luft. Die Luft hatte man einige Stunden über Kalistangen stehen lassen; beim Eintreten in den Apparat strich sie über Phosphorpentoxyd.

Versuchszahlen. Jedes Glas wurde mit Luft und mit den beiden anderen Gasen verglichen, wobei Luft immer als Einheit diente.

Wasserstoff.	Wasserstoff—Luft	0·4730 0·4737	Mittel 0·4733
	Wasserstoff—Sauerstoff	0·5125 0·5125	Mittel 0·5125
	Wasserstoff—Stickstoff	0·4654 0·4654	Mittel 0·4654
Sauerstoff.	Sauerstoff—Luft	0·9237 0·9262 0·9230	Mittel 0·9243
	Sauerstoff—Wasserstoff	1·9512 1·9512	Mittel 1·9512
	Sauerstoff—Stickstoff	0·9090 0·9122 0·9103	Mittel 0·9105
Stickstoff.	Stickstoff—Luft	1·0153 1·0171 1·0174	Mittel 1·0166
	Stickstoff—Wasserstoff	2·1487 2·1487	Mittel 2·1487
	Stickstoff—Sauerstoff	1·1001 1·0962 1·0986	Mittel 1·0983

Zu diesen Zahlen sind die für Argon zu fügen. Das Gas war wie gewöhnlich aus Luft hergestellt worden; bevor es für die Versuche verwendet wurde, war es in Gegenwart von Natron während zweier Tage mit Sauerstoff dem Funkenstrome ausgesetzt gewesen. Der Sauerstoff wurde mit Phosphor entfernt, und das Argon auf seinem Wege in die Versuchsröhre über Phosphorpentoxyd geführt. Eine eingeschaltete Plückerröhre gestattete das Spektrum zu untersuchen. Das Argon enthielt keine nachweisbare Spur von Wasserstoff oder Stickstoff.

Argon.	Argon—Luft	0·9596 0·9596 0·9598	Mittel 0·9596
	Argon—Sauerstoff	1·0350 1·0348 1·0381	Mittel 1·0362
	Argon—Stickstoff	0·9412 0·9419	Mittel 0·9416

Setzen wir die Brechung der Luft gleich Eins und berechnen die Brechung der anderen Gase, so erhalten wir folgende Tabelle.

		Durch			
	Unmittelbar	Sauerstoff	Stickstoff	Wasserstoff	Argon
Wasserstoff	0·4733	0·4737	0·4727	—	—
Sauerstoff	0·9243	—	0·9247	0·9237	0·9261
Stickstoff	1·0163	1·0155	—	1·0170	1·0191
Argon	0·9596	0·9577	0·9572	—	—
Kohlendioxyd	—	1·5316	—	—	—

Aus der Tabelle ergiebt sich, dass die mittelbar berechneten Zahlen sich in vollkommener Übereinstimmung mit den durch unmittelbaren Vergleich mit Luft gewonnenen finden.

Aus den von Mascart für D gemessenen Werten[1]), nämlich $(n-1) = 0{\cdot}0002923$ für Luft und 0·0002972 für atmosphärischen Stickstoff, ergiebt sich für diesen 1·0178, wenn Luft gleich Eins ist. Den Wert für Sauerstoff bestimmte Mascart nicht, sondern berechnete ihn aus den gegebenen auf Grund der bekannten Zusammensetzung der Luft. Lorenz seinerseits bestimmte den Wert für Stickstoff nicht, sondern berechnete ihn aus dem für Luft, $(n-1)_D = 0{\cdot}000291$ und Sauerstoff, 0·000272. Wir besitzen daher seit Dulong (1826) keine Bestimmung aller drei Werte und keinen Vergleich zwischen ihnen durch einen und denselben Beobachter. Es ist stillschweigend angenommen worden, dass die Brechung der Gasgemische sich aus der ihrer Bestandteile gemäss die Zusammensetzung additiv berechnen lässt. Hier besitzen wir ein Mittel, diese Annahme zu prüfen, von der wir wissen, dass sie weder für gemischte Flüssigkeiten noch für gasförmige Verbindungen gültig ist, auch wenn man auf die Änderung der Dichte Rücksicht nimmt.

Dulong[2]) giebt sehr sorgfältige Auskunft über seine Methoden zur Gewinnung der untersuchten Gase. Sein Sauerstoff, dem er die Brechung 0·924 zuschreibt, war durch Erhitzen von Kaliumchlorat erhalten worden.

[1]) Die Dispersion der Gase ist so gering, dass sie das Verhältnis dieser Zahlen nicht beeinflusst: Compt. rend. **78,** 621 (1874).

[2]) Ann. chim. phys. **31,** 176 (1826).

Sein Ergebnis ist identisch mit unserem. Stickstoff war aus Luft mit Phosphor, zuerst in der Hitze, dann in der Kälte gewonnen worden. Er war zuerst mit Chlorwasser und dann mit Kali gewaschen worden. Es ist schwer verständlich, wozu das Waschen mit Chlorwasser dienen sollte; vielleicht um Wasserstoff zu entfernen. Der beobachtete Wert war 1·02, etwas höher, als der unsere. Ebenso bestimmte Dulong die Brechung der Luft, und mit Rücksicht auf den kleinen Gehalt an Kohlendioxyd ergab sie sich genau als der aus den Bestandteilen berechnete Mittelwert.

Kommen wir auf die Zahlen von Mascart und Lorenz zurück, so haben wir für die *D*-Linien

	Luft	Stickstoff	Sauerstoff
Mascart	1	1·0178	—
Lorenz	1	—	0·9347

Aus diesen Zahlen von Mascart und Lorenz lässt sich die Brechung der Luft berechnen

$$(1{\cdot}0178 \times 79{\cdot}1) + (0{\cdot}9347 \times 20{\cdot}9) = 100{\cdot}15.$$

Wir haben Grund, die Reinheit von Lorenz' Sauerstoff zu bezweifeln. Er erhitzte Quecksilberoxyd, dessen Darstellungsweise er nicht angiebt und welches Stickoxyde enthalten haben kann. Auch führte er aus einem von ihm nicht angegebenen Grunde das Gas durch eine leere, wahrscheinlich rotglühende Porzellanröhre; eine solche lässt aber gemäss den Versuchen von Bone und Jordan[1]) Verbrennungsgase durch. Dulong, der, wie erwähnt, seinen Sauerstoff aus Kaliumchlorat dargestellt hatte, erhielt für weisses Licht 0·924, welche Zahl mit der unseren übereinstimmt.

Berechnen wir die Brechung der Luft aus unseren Bestimmungen, nämlich

Sauerstoff	0·9243
Stickstoff	1·0163
Argon	0·9596

und den Dichten der Bestandteile[2]), so erhalten wir folgenden Wert

$$(1{\cdot}0163 \times 78{\cdot}15) + 0{\cdot}9243 \times 20{\cdot}91) + (0{\cdot}9596 \times 0{\cdot}94) = 99{\cdot}653.$$

Der Prozentgehalt des Sauerstoffs in der Luft ist von einigen Beobachtern gleich 20·98, sogar 21·00 gefunden worden. Doch würde dies kaum das Ergebnis beeinflussen; mit 19·96 % Sauerstoff ist die berechnete Brechung 99·647 statt 99·653.

Nach unseren Verhältnisbestimmungen und Dulongs Messung kann bezüglich des Sauerstoffs kein Zweifel bestehen. Die Frage ist, wie es

[1]) Journ. Chem. Soc. (1897), 42.

[2]) Phil. Trans. (1895) A, 202 Anmerkung.

sich mit Stickstoff verhält. Die Brechung desselben müsste 1·0208 sein, weit grösser, als irgend ein von uns gefundener Wert, wenn die Summe der Brechungen von Stickstoff, Sauerstoff und Argon gleich 100 sein sollte. Die Gegenwart des Argons hat nur einen unmerklichen Einfluss. Nimmt man Mascarts Bestimmung für atmosphärischen Stickstoff als richtig an, so würde reiner Stickstoff 1·0181 statt 1·0178 haben. Auch ein Fehler in der Brechung des Argons würde das Ergebnis nicht beeinflussen, da dessen Menge zu klein ist.

Wir sind daher gezwungen, anzunehmen, dass die Brechung des Luftgemenges etwas kleiner ist, als es sich aus den Brechungen der Bestandteile und ihrem Prozentgehalt berechnet.

Es erschien angezeigt, andere Gemische zu untersuchen. Zuerst wurde eines aus Wasserstoff und Helium gewählt, weil diese beide sehr „vollkommene" Gase wegen ihres tief liegenden kritischen Punktes sind. Es war zu erwarten, dass der Unterschied zwischen berechnetem und beobachtetem Werte, wenn einer besteht, sich nach entgegengesetzter Richtung zeigen sollte, als bei Sauerstoff und Stickstoff, welche verhältnismässig „unvollkommene" Gase sind. Das Ergebnis war das erwartete.

Es wurde ein Gemenge aus 20·60 ccm Wasserstoff und 20·12 ccm Helium hergestellt; letzteres war frei von Argon und hatte die Dichte 1·960; die Brechung des Gemisches wurde mit der der Bestandteile verglichen. Es ergaben sich folgende Verhältnisse.

Wasserstoff—Gemenge	1·5977 1·5957	Mittel 1·5967
Helium—Gemenge	0·4513 0·4478	Mittel 0·4495

Die berechneten Werte sind

$$\frac{(0{\cdot}4495 \times 20{\cdot}12)}{40{\cdot}72} = 22{\cdot}21,$$

$$\frac{(1{\cdot}5967 \times 20{\cdot}60)}{40{\cdot}72} = \frac{80{\cdot}87}{102{\cdot}99}.$$

Hiernach ist der berechnete Wert für die Brechung des Gemenges um 3 % höher, als der gefundene, während er bei Luft um 0·35 % zu klein ist.

Ein dritter Versuch wurde mit künstlicher Luft aus 19·29 ccm Sauerstoff und 19·13 ccm Kohlendioxyd gemacht, beide Gase auf 0° und 76 ccm Druck bezogen. Bezogen auf die Brechung des Gemisches als Einheit fanden wir folgende Verhältnisse

Kohlendioxyd—Gemenge	1·2450
Sauerstoff—Gemenge	0·7525

Die berechneten Werte sind:

$$\frac{(1{\cdot}2450 \times 19{\cdot}13)}{38{\cdot}42} = 61{\cdot}99,$$

$$\frac{(0{\cdot}7525 \times 19{\cdot}29)}{38{\cdot}42} = \frac{37{\cdot}78}{99{\cdot}77}.$$

Hier ist wie bei Luft die gefundene Brechung kleiner als die berechnete. Der Unterschied ist allerdings nicht gross, doch sind wir überzeugt, dass er reell ist, da die Abweichung weit unsere Versuchsfehler in den wiederholten Messungen übersteigt.

Durch die Anwendung der Formel von Lorenz und Lorentz wird die Sache nicht besser, denn der berechnete Wert für Luft ergiebt sich zu 99·72.

Der Kompressionskoëffizient des Wasserstoffs ist zu klein, während der der anderen Gase, Stickstoff und Sauerstoff, zu gross ist. Das Ergebnis der Mischung gleicher Volume von Wasserstoff und Helium, die beide einen zu grossen Elastizitätskoëffizienten haben, ist, dass der Druck jedes von ihnen durch die Ausdehnung auf das doppelte Volum halbiert wird. Daher ist der Druck kleiner, als er für ideale Gase sein würde, oder umgekehrt die Summe der Volume zu gross. Die umgekehrte Überlegung gilt für Luft.

Nun haben wir bei der Betrachtung der Volume nicht nur mit den Kovolumen, d. h. dem von den Molekeln eingenommenen Raume, zu thun, sondern auch mit dem Zwischenraume, den die Molekeln bewohnen. Das Brechungsvermögen aber ist, wenn die Deduktion, die Clausius aus der Formel von Lorenz und Lorentz gezogen hat, richtig ist, eine Funktion der Dielektrizitätskonstante und daher des Kovolumens der Gase. In diesem Falle ist eine Abweichung viel leichter zu entdecken, als bei irgend welchen Dichtebestimmungen. Es muss daher geschlossen werden, dass die Gase nicht, wie Dalton voraussetzte, indifferent für die Gegenwart eines andern Gases sind, sondern dass sie gegenseitig ihre Eigenschaften bei der Mischung abändern, ähnlich wie dies die Flüssigkeiten thun, wenn auch in geringerem Grade. Bei grossen Drucken und kleinen Volumen ändert diese gegenseitige Einwirkung sogar die Volumverhältnisse, wie Kuenen neuerdings gezeigt hat. Dieser Einfluss muss bei kleinen Drucken und grossen Volumen bestehen bleiben, wenn es auch nicht immer möglich sein wird, hinreichend genaue Druck- und Volummessungen zu ihrem Nachweise auszuführen. Die Brechung hingegen scheint ein hinreichend feines Hilfsmittel zu ihrer Entdeckung zu sein.

Gleichgewichtsverhältnisse zwischen Ammoniumnitrat und Ammoniak.

Von

B. Kuriloff.

(Mit 1 Figur im Text.)

Im Jahre 1893—1895 habe ich die Dissociationsdrucke für verschiedene „Ammoniakate", d. h. Additionsprodukte von gasförmigem Ammoniak mit Salzen bestimmt. Unter anderen Objekten meiner Untersuchungen war damals auch Ammoniumnitrat. Bekanntlich, wenn man trockenes Ammoniak über das feste Salz NH_4NO_3 leitet, erhält man bei 0° eine homogene Flüssigkeit. Die Zusammensetzung[1]) dieser Flüssigkeit entspricht bei —10° nach Raoult[2]) der Formel $2NH_3 NH_4NO_3$, und bei +28·5° bleibt ein fester Körper von der Zusammensetzung $NH_3NH_4NO_3$. Nach Troost soll die Zusammensetzung der Verbindung der Formel $2NH_4NO_3 3NH_3$ entsprechen und bei niederen Temperaturen noch eine Verbindung $NH_4NO_3 3NH_3$ [3]) auftreten. Den Schluss über die Existenz $2NH_4NO_3 3NH_3$ hat der Verfasser auf Grund des Debray-Isambertschen Prinzips abgeleitet, obschon in seiner Arbeit nicht angegeben ist, in welchen Grenzen der Konzentrationen der Dissociationsdruck konstant blieb[4]). Raoult hat später auch die Zusammensetzung $2NH_4NO_3 3NH_3$ bestätigt[5]).

Meine Beobachtungen über den Dissociationsdruck dieser Flüssigkeit haben ein ganz anderes Resultat gegeben.

Aus den Tabellen[6]) für die Werte des Dissociationsdruckes sieht man, dass bei fortwährender Abnahme von Ammoniak aus dem System mit der Zusammensetzung $NH_4NO_3 + 3{\cdot}25$ Mol NH_3 auch der Disso-

---

[1]) Divers, Compt. rend. **77**, 788.

[2]) Raoult, Compt. rend. **76**, 1261.

[3]) Es sind für die Existenz solcher Verbindung leider keine Beweise gegeben.

[4]) Troost, Compt. rend. **94**, 789.

[5]) Raoult, Compt. rend. **94**, 1117.

[6]) B. Kuriloff, Memoires de l'Académie Impériale de Scienc. de St. Petersburg. Class. Physico-math. (6) **1**, 54 (1895). — Jahrbuch der Chemie **5**, 24—25.

ciationsdruck sinkt. Vom Werte 1033 mm nimmt der Dissociationsdruck bis 336 mm ab, wenn der Gehalt 1·5 NH_3 auf 1 Mol NH_4NO_3 entspricht. Bei weiterer Entziehung von Ammoniak steigt der Druck plötzlich bis 360 mm, während zu derselben Zeit aus der Flüssigkeit ein fester Körper sich abscheidet. Dieser letzte Wert bleibt konstant (die Beobachtungen sind bis 0·14 Mol NH_3 auf 1 Mol NH_4NO_3 verfolgt) und dabei besteht das System immer aus einer Flüssigkeit und einem festen Körper. Ganz analoge Erscheinungen werden auch bei — 10·5° beobachtet.

Die Thatsache, dass sich neben dem Bodenkörper eine Flüssigkeit beobachten lässt, beweist, dass der konstante Dissociationsdruck der gesättigten Lösung und nicht einer Verbindung entspricht. Die Durchschnittspunkte der Isothermen mit konstantem Dissociationsdruck mit den Isothermen der sinkenden Werte der Dissociationsdrucke geben die Löslichkeiten des Ammoniumnitrats im Ammoniak bei den untersuchten Temperaturen (0° und — 10·5°). Die Abnahme der Löslichkeit mit der Temperatur hat auch meinen Schluss bestätigt, also entspricht die Zusammensetzung $2NH_4NO_3 3NH_3$, die von Troost und Raoult angegeben ist, etwa der Zusammensetzung der gesättigten Lösung. Troost hat die konstanten Werte des Dissociationsdruckes nicht an der Verbindung, sondern an der gesättigten Lösung beobachtet (bei mir 360 mm, bei Troost 364 mm für 0° und in niederen Temperaturen: bei mir (— 10·5°) — 240 mm, bei Troost (für — 10°) 250 mm).

Aus den Bestimmungen der Dissociationsdrucke konnte man bei diesen Temperaturen keine Schlüsse auf die Existenz der Verbindung ziehen. Ich habe damals keine andere Methode angewandt, um die Frage zu erledigen, und nur die Vermutung ausgesprochen, dass, wenn allgemein ein Ammoniakat existiert, es bei genügend niederen Temperaturen existenzfähig sein muss.

In vorliegender Abhandlung habe ich die Frage über Existenzfähigkeit und die Zusammensetzung der Verbindung durch die Anwendung der Phasenregel zu erledigen gesucht.

Die Methode für die Bestimmung der Löslichkeit war dieselbe, die in meinen früheren Arbeiten über die Phasenregel beschrieben ist[1]). Die Präparate wurden durch die Absorption von Ammoniak durch trockenes Salz dargestellt. Die Menge beider Komponenten für Temperaturen von 109·8° bis — 10·5° wurden nach Gewicht bestimmt. Was aber die Methode, möglichst trockenes Ammoniak darzustellen, anlangt, so ist sie

[1]) Diese Zeitschr. **23**, 547 und auch 673.

in meiner oben erwähnten Dissertation beschrieben. Ich kann also ohne weiteres die Resultate angeben, muss aber noch eine kleine Bemerkung über die Bestimmung der Löslichkeit bei den Temperaturen —44·5° und darunter machen. Es wurde dafür in ein Glasrohr, in dem sich eine gewogene Menge von Ammoniumnitrat befand, Ammoniak durchgeleitet, wobei das Glasrohr z. B. für —47° in ein Bad von fester Kohlensäure, Äther und Alkohol gesetzt war. Im Moment, wo nur sehr wenige Krystalle in der Flüssigkeit sichtbar waren, wurde der Ammoniakstrom abgesperrt und ich liess die Temperatur des Bades allmählich steigen und beobachtete die Temperatur z. B. —44·5°, bei welcher die letzten Krystalle verschwanden. Zu derselben Zeit wurde das Glasrohr mit Substanz aus dem Bade herausgenommen und in ein grosses Becherglas mit titrierter Lösung von Salzsäure vollständig hineingethan. Nach der Neutralisation des Ammoniaks wurde die überschüssige Salzsäure mit Alkalilösung zurücktitriert und so der Gehalt an Ammoniak bestimmt.

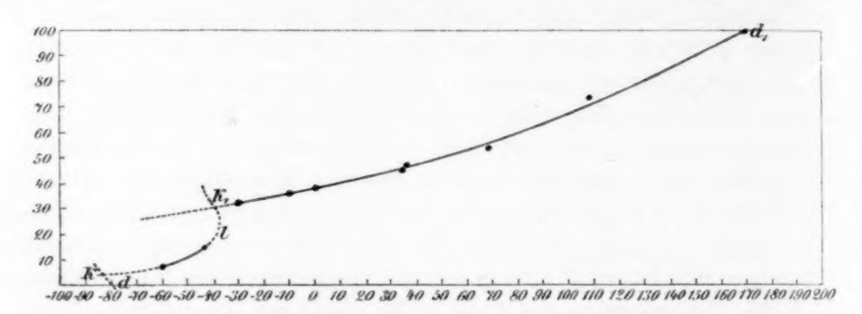
Die folgende Tabelle stellt die Resultate der Versuche dar und zwar bedeutet die erste Spalte die Menge von NH_4NO_3 in g, die zweite diejenige von NH_3, die dritte die Zahl der Mole NH_4NO_3 auf 100 Mole NH_4NO_3 und NH_3, die vierte die Temperaturen, bei welchen die Lösungen mit der festen Phase sich im Gleichgewicht befinden.

Nr.	I.	II.	III.	IV.
1.	—	—	100	(etwa) 168° (170° zersetzt)
2.	0·7578	0·0588	74·2	109·8
3.	0·6439	0·0665	67·3	94·0
4.	4·2615	0·7747	53·8	68·8 (bei gewöhnlicher Temperatur fast ½-flüssig)
5.	0·7746	0·1857	47·0	35·9°
6.	0·9358	0·2352	45·9	33·3
7.	0·7600	0·2607	38·3	0°
8.	0·9675	0·3515	36·9	—10·5
9.	0·8308	0·3700	32·3	—30·0
10.	0·9526	1·2457	13·9	—44·5
11.	1·3918	4·4327	6·25	—60
12.	0	100	0	(etwa) —80

Die Löslichkeitskurve $dKlK_1d_1$ ist nach diesen Daten gezeichnet, wobei als Abscissen die Temperaturen und als Ordinaten die Zahl der Mol. NH_4NO_3 (Spalte III) eingetragen sind, sie giebt einen guten Überblick der Gleichgewichtsverhältnisse (siehe Fig.).

Vom Punkte d, der die Schmelztemperatur des Ammoniaks (etwa —80°) angiebt, verläuft die Kurve dK, die Schmelzkurve von Ammoniak

beim Zufügen von NH_4NO_3. Die Richtung der Kurve ist vollständig sicher, und nur die genauen Daten für *d* und *K* sind nicht bekannt. Im Punkte *K*, der einen Quadrupelpunkt darstellt, müssen vier Phasen koëxistieren. Drei davon sind Ammoniak (fest), Lösung und Dampf,



die vierte Phase lässt sich aus der Kurve KlK_1 bestimmen, da vom Punkte *K* aus längs der Kurve KlK_1 festes Ammoniak verschwindet; KlK_1 stellt ein Gleichgewicht zwischen der erwähnten vierten Phase (fest), Lösung und Dampf dar. Die Zusammensetzung der Phase können wir annähernd ablesen: etwa 25 Mol NH_4NO_3 und 75 Mol NH_3, d. h. $NH_4NO_3 3NH_3$, ebenso auch die Schmelztemperatur, wenn eine solche existiert, etwa -40^0. Im Punkte K_1 koëxistieren 4 Phasen, nämlich neben Lösung und Dampf die jetzt annähernder Weise bekannte feste Phase $NH_4NO_3 3NH_3$ und NH_4HO_3 (fest) selber, da nämlich vom Punkte K_1 und bis zum Punkte d_1 der Schmelztemperatur von NH_4NO_3 die $K_1 d_1$ stetig ohne einen Knick verläuft und also das Gleichgewicht zwischen NH_4NO_3 (fest), Lösung und Dampf darstellt. Wir sehen, dass die Phase $NH_4NO_3 3NH_3$ schon bei Temperatur von etwa -40^0 verschwindet und bei höheren Temperaturen nur noch die Lösungen des reinen Salzes im Ammoniak existenzfähig bleiben.

Das Gebiet der Verbindung liegt zwischen etwa -80^0 (mit einer Wahrscheinlichkeit von $\pm 3^0$) bis -40^0 ($\pm 3^0$), dasjenige des Salzes selbst von -40^0 bis 168^0. Die Kurve $K_1 d_1$ stellt auch die Schmelzkurve von NH_4NO_3 beim Zufügen von Ammoniak dar.

Mein früheres Resultat, dass der konstante Dissociationsdruck bei 0^0 und $10{\cdot}5^0$ der gesättigten Lösung von NH_4NO_3 und keiner Verbindung ist, sowie die Vermutung, dass das mögliche Ammoniakat nur bei niederen Temperaturen existenzfähig sein kann, haben in dieser Untersuchung eine genügende Bestätigung gefunden.

Zusammenfassung.

Ammoniumnitrat ist nur im stande, durch die Absorption von trockenem Ammoniak ein einziges Ammoniakat zu geben. Die Zusammensetzung dieses Ammoniakats entspricht sehr wahrscheinlich der Formel $NH_4NO_3 3NH_3$[1]) und das Existenzgebiet dieses Ammoniakats liegt bei sehr niedrigen Temperaturen: etwa von -40^0 abwärts. Bei höheren Temperaturen bis zur Schmelztemperatur von NH_4NO_3 tritt als feste Phase Ammoniumnitrat selbst auf.

[1]) Die Annahme dieser Zusammensetzung werden wir später noch mit anderen Versuchen unterstützen und, wenn es gelingt, ganz genaue Formel für die Zusammensetzung des Ammoniakats angeben.

Amsterdam, im September 1897.

Ueber Abtrennung von Helium aus einer natürlichen Verbindung unter starker Licht- und Wärmeentwickelung.

Von

Julius Thomsen.

Im Kryolithlager zu Ivigtut in Sydgrönland findet man ein Mineral in grösserer Menge, dessen chemische Bestandteile wesentlich Fluorcalcium mit ein paar Prozent von Fluorverbindungen der Cerium- und Yttriumgruppe sind. Es krystallisiert in regulärer Form, jedoch sind gut ausgebildete Krystalle sehr selten. Das Mineral kann folglich als eine Art Yttrocerit betrachtet werden. Die Farbe desselben ist braun, an Eisenoxyd erinnernd.

Als ich vor etwa 20 Jahren dasselbe einer chemischen Analyse unterwarf, war es mir auffallend, dass es eine sehr starke Licht- und Wärmeentwicklung zeigte, wenn es im gepulverten Zustande in eine schwach glühende Platinschale gestreut wurde. Alle Teile des Pulvers wurden plötzlich stark glühend mit einem intensiven goldfarbenen Lichte. Wenn die Erscheinung beendet war, liess sie sich nicht wieder hervorrufen. Das Mineral hatte folglich eine dauernde Änderung erlitten.

Eine genügende Erklärung dieser interessanten Erscheinung konnte ich damals nicht finden. Es war keine Verbrennungserscheinung; denn das Mineral zeigte dasselbe Phänomen im luftleeren Raume, und eine Gewichtsänderung durch den Prozess konnte nicht in zuverlässiger Weise festgestellt werden. Ich dachte, dass die Ursache der Erscheinung eine intermolekulare Änderung des Körpers sein möchte und sich der Fluorescierung des natürlichen Flussspats anschliesse.

Die Arbeiten William Ramsays über das Helium und die Beobachtung, dass viele Mineralien durch Erhitzung Gase entwickeln, in welchen Helium als Bestandteil erkannt werden konnte, lenkte wiederholt meine Aufmerksamkeit auf die eben beschriebene Erscheinung. Es war mir nämlich selbstverständlich aus dem vollständig indifferenten

Charakter des Heliums, dass, wenn überhaupt Verbindungen von Helium in den Mineralien enthalten sind, dieselben sich dann beim Erhitzen unter Wärmeentbindung zersetzen mussten, denn die Heliumverbindungen sind zweifellos endothermisch gebildet.

Die glänzende Licht- und Wärmeerscheinung, welche die Erhitzung des besprochenen Minerals begleitet, führte mich dann zur Untersuchung über einen Heliumgehalt desselben. Das Resultat der Untersuchung bestätigte völlig die Richtigkeit meiner Vermutung.

Einige vorläufige Versuche zeigten, dass das Mineral, im luftleeren Raum schwach geglüht, Gas entbindet, und dass dieses in der Spektralröhre untersucht Helium erkennen liess, und zwar neben beträchtlichen Mengen einer Kohlenstoffverbindung. Um diese möglichst zu beseitigen, wurde in den späteren Versuchen das Mineral fein gepulvert mit Kupferoxyd gemischt, bevor es erhitzt wurde. Es bildete sich alsdann Wasser und Kohlensäure, welche durch Kalihydrat und Phosphorpentoxyd absorbiert wurden. Selbstverständlich waren alle Teile des Apparats vorher luftleer gemacht. Das Volumen der entbundenen Gase war nicht bedeutend, etwa 5 ccm auf 10 g des Minerals und ein grosser Teil derselben war Kohlensäure. Aber das von Kohlensäure und Wasserdampf befreite Gas gab in der Spektralröhre sogleich ein starkes Heliumspektrum neben den Spektren von Wasserstoff, Stickstoff und Kohlenstoff. Das Licht der negativen Elektrode gab ein starkes, fast reines Heliumspektrum, nur mit Spuren von Wasserstoff gemischt. Das Licht an der positiven Elektrode zeigte das Spektrum der fremden Gase; in der Kapillarröhre waren die beiden Spektren gemischt.

Für die qualitativen Versuche war es folglich hinlänglich, die entwickelten Gase von Kohlensäure und Wasserdampf zu reinigen. Es ist meine Absicht, die Untersuchung mit einer beträchtlichen Menge des Minerals durchzuführen, um eine quantitative Bestimmung der Menge des Heliums im Verhältnis zur Menge der gleichzeitig hervortretenden Gase zu messen, und, wenn möglich, zur Erkenntnis der Verbindung, in welcher das Helium als Bestandteil zugegen ist, zu gelangen. Vorläufig schien mir aber, dass das beobachtete Phänomen, die Spaltung der Heliumverbindung unter starker Licht- und Wärmeerscheinung, schon in der vorliegenden qualitativen Form Aufmerksamkeit beanspruchen kann, und ich habe deshalb nicht die Mitteilung der Beobachtung bis zum Abschluss der quantitativen Untersuchung zurückgehalten.

Selbstverständlich drängte sich mir die Frage auf, ob die Lichterscheinungen beim Erhitzen von den natürlichen krystallisierten Varie-

täten von Flussspat ein ähnliches Verhalten darbieten. Auch bei diesem Körper kann das Lichtphänomen, nachdem es einmal durch Erhitzen hervorgerufen worden war, nicht wieder erzeugt werden. Eine Untersuchung mehrerer Flussspatproben zeigte nun, dass auch in diesen Fällen eine recht beträchtliche Gasentwicklung stattfindet, und dass die Körper mit Kupferoxyd erhitzt, reichliche Mengen Wasserstoff und Kohlensäure nebst Stickstoff entbinden; Helium war aber nicht zu beobachten. Sollte etwa diese Beobachtung dadurch zu erklären sein, dass die Gegenwart des Heliums von derjenigen der seltenen Erden bedingt wird? Spätere Untersuchungen über diesen Gegenstand werden hoffentlich darüber Auskunft geben können.

Kopenhagen, Universitätslaboratorium, Januar 1898.

Ueber Stromleitung in gemischten Lösungen von Elektrolyten.

Von

K. Hopfgartner.

(Mit 4 Figuren im Text.)

Die vorliegende Arbeit wurde im Winter 1895—1896 auf Prof. Jahns Anregung im II. chemischen Institut der Universität begonnen und dort auch über die Schwierigkeiten des Anfanges hinaus gefördert. Für die mannigfaltige Unterstützung dabei habe ich dem Vorstande des II. chemischen Institutes, Herrn Geheimrat Landolt, sowie ganz besonders Herrn Prof. Jahn auch an dieser Stelle meinen besten Dank auszusprechen.

Im Wintersemester 1896—1897 und im Sommersemester 1897 wurde dann die Arbeit hier in Innsbruck im chemischen Universitätslaboratorium weitergeführt, wobei ich dem Vorstande desselben, Herrn Prof. Senhofer, sowie dem Vorstande des physikalischen Institutes, Herrn Prof. Klemenčič für die Überlassung des erforderlichen, ziemlich starken Stromes zu herzlichem Danke verpflichtet bin.

Die Frage der Stromleitung in gemischten Lösungen der Elektrolyte wurde schon von Hittorf bei seinen grundlegenden Arbeiten über die Überführungszahlen in den Kreis seiner Erwägungen gezogen und zwar wählte er zwei verschieden konzentrierte Mischungen von Jodkalium- und Chlorkaliumlösung, um daran seine theoretischen Folgerungen zu prüfen[1]). Die Meinung, dass in diesem Falle zunächst der leichter zersetzbare Elektrolyt dem Strom als Leitung diene und erst dann der schwerer zersetzbare dazu herangezogen werde, wenn die Stromdichte einen gewissen Grad erreicht habe, wurde von ihm widerlegt und ausgesprochen, dass der Strom sich zwischen zwei gleichzeitig in Lösung befindliche Elektrolyte im Verhältnis ihrer Leitfähigkeiten teile.

---

[1]) Pogg. Ann. **103.** Ostwalds Klass. der exakten Wissensch. **21,** 65 ff.

In neuester Zeit erschien dann eine Arbeit von A. Schrader über dieses Thema [1]), in deren experimentellem Teile gemischte Lösungen von Chlorkalium und Jodkalium, sowie von Kupfersulfat und Schwefelsäure untersucht wurden. Da bei den im folgenden mitgeteilten Versuchen und Erwägungen, die ja auch schon weit gediehen waren, ehe Schraders Arbeit erschien, andere Elektrolyte zur Verwendung kamen und auch die ganze Anlage etwas von der Schraders abweicht, so dürften sie als Beitrag zur Bearbeitung der Frage nach der Stromleitung in gemischten Lösungen von Elektrolyten nicht ohne Nutzen sein.

Wenn in einer Lösung mehrere Salze gemischt sind, so kann, wie schon von F. Kohlrausch [2]) hervorgehoben wurde, im Sinne der Theorie von der elektrolytischen Dissociation von einer Verteilung des Stromes auf die Salze nicht gesprochen werden, wenigstens nicht so lange, als man nur die Vorgänge im Inneren der Flüssigkeit berücksichtigt, da eben die Salzmoleküle als solche für den Stromdurchgang belanglos sind und nur der in seine Ionen dissociierte Bruchteil derselben dafür in Betracht kommt. Dabei ist es aber ganz gleichgültig, aus welchem Salz das betreffende Ion entstanden ist. Nur die vorhandene Anzahl von Kationen und Anionen von bestimmter Art ist von Wichtigkeit, nicht aber die Verbindung, in der sie vor der elektrolytischen Spaltung waren.

Sind in einer gleichmässig gemischten Lösung beliebig viele binäre Elektrolyte zugegen, so lässt sich in Anlehnung an die bekannten Untersuchungen von M. Planck [3]), die Stromleitung in folgender Weise theoretisch beschreiben:

Es mögen die Konzentrationen der verschiedenen Arten von Kationen, d. h. die Zahl der in der Raumeinheit enthaltenen Grammionen $n_1, n_2, n_3 \cdots n_p$ betragen, dann muss jedenfalls die Summe aller in der Volumeneinheit vorhandenen Anionen gleich sein der Summe der Kationen.

Bezeichnet man durch $U_1, U_2, U_3 \cdots U_p$ die absoluten Geschwindigkeiten der Kationen, so wird von jedem derselben die während der Zeiteinheit die Einheit des Querschnittes passierende Anzahl $\Delta\nu_1$, $\Delta\nu_2 \ldots \Delta\nu_p$ gegeben durch den Ausdruck

$$\Delta\nu_1 = n_1\,U_1 \quad \Delta\nu_2 = n_2\,U_2 \cdots \Delta\nu_p = n_p\,U_p \qquad (1)$$

oder wenn man statt der Geschwindigkeiten die Beweglichkeiten und die treibende Kraft einführt, durch

---

[1]) Inaug.-Diss. Berlin (Januar 1897) und Zeitschr. für Elektrochemie **3**, 498.
[2]) Wied. Ann. **6**, 167 u. 168.
[3]) Wied. Ann. **39**, 161.

$$\Delta v_1 = n_1 u_1 \varepsilon E, \quad \Delta v_2 = n_2 u_2 \varepsilon E \cdots \Delta v_p = n_p u_p \varepsilon E, \tag{2}$$

wo u_1, $u_2 \cdots u_p$ die Beweglichkeiten der Kationen, E die zwischen den Elektroden herrschende Potentialdifferenz und ε die jedem Grammion zukommende Ladung bedeute.

Den Grössen Δv_1, $\Delta v_2 \cdots \Delta v_p$ sind aber die während der Versuchsdauer zur Kathode geführten Kationenmengen proportional, so dass man diese statt jener einsetzen kann.

Sind nur zwei Arten von Kationen vorhanden, so erhält man

$$\frac{\Delta v_1}{\Delta v_2} = \frac{n_1}{n_2} \cdot \frac{u_1}{u_2} \tag{3}$$

und daraus

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{\Delta v_1}{\Delta v_2} \cdot \frac{u_2}{u_1}. \tag{4}$$

Da der Faktor $\frac{u_2}{u_1}$, der Quotient aus den Werten der Beweglichkeiten der beiden Kationen, konstant ist, wenigstens bis zu beträchtlichen Konzentrationen hinauf, so lautet diese Formel in Worten:

Bildet man das Verhältnis zwischen der in der Raumeinheit der Lösung vorhandenen Anzahl von Kationen der ersten zur Anzahl der Kationen der zweiten Art, so ist dieses proportional dem Verhältnis der Anzahlen der vom Strome zur Kathode geführten Kationen.

Es kann demnach durch Bestimmung von Δv_1 und Δv_2 das Verhältnis der Kationenkonzentrationen der beiden in der Mischung gelösten Elektrolyte ermittelt worden. Für die gleichkonzentrierte Lösung eines jeden der beiden Salze für sich allein kann man die Ionenkonzentration aus dem Dissociationsgrade berechnen. Vergleicht man das Verhältnis der so erhaltenen Zahlen mit den nach der Formel (4) gefundenen, so kann angegeben werden, ob Änderungen der Ionenkonzentration, also auch des Dissociationsgrades durch die gleichzeitige Gegenwart zweier Elektrolyte in der Lösung bewirkt werden, und in welchem Sinne diese vor sich gehen.

Zum Zwecke der Verwendung der Formel (4) in dieser Richtung waren also in gemischten Lösungen zweier Elektrolyte die während der Elektrolyse zur Kathode geführten Kationenmengen zu bestimmen. Zuerst wurden Mischungen von Kupfersulfat- und Magnesiumsulfatlösungen untersucht. Da aber die erforderlichen zahlreichen Analysen, namentlich wegen der Bestimmung des Magnesiums sehr zeitraubend waren, so wurde diese Kombination bald verlassen. Im Anschlusse an die Mitteilung der übrigen Resultate sollen die Ergebnisse dieser ersten Versuche dann gleichfalls eine Stelle finden. Wegen der Möglichkeit,

rasch und mit völlig befriedigender Genauigkeit analysieren zu können, wurden hierauf Mischungen von Chlornatriumlösung und Salzsäure, sowie von Chlorbaryumlösung und Salzsäure gewählt. Von diesen Stoffen wurden Lösungen bereitet, die ein Grammäquivalentgewicht der reinen Substanzen im Liter enthielten, und daraus dann folgende Mischungen hergestellt:

1. 1 Volumen der Kochsalzlösung mit 9 Volumen der Salzsäure
2. 1 „ „ „ „ 4 „ „ „
3. 1 „ „ „ „ 1 „ „ „
4. 4 Volumina „ „ „ 1 „ „ „
5. 9 „ „ „ „ 1 „ „ „
6. 1 Volumen einer $^1/_5$-norm. Kochsalzlösung mit 1 Vol. einer $^1/_5$-norm. Salzsäure.

Ferner:

7. 1 Volumen der Chlorbaryumlösung mit 4 Volumen der Salzsäure
8. 1 „ „ „ „ 1 „ „ „
9. 2 Volumina „ „ „ 1 „ „ „
10. 1 Volumen der auf das fünffache verdünnten Chlorbaryumlösung mit 1 Volumen $^1/_5$-norm. Salzsäure.

Mit jeder Mischung wurden mehrere Versuche gemacht. Als Stromquelle für die Elektrolyse diente in Berlin die Leitung der elektrischen Zentrale, hier in Innsbruck die Akkumulatorenbatterie des physikalischen Institutes der Universität. Die Spannung betrug bei dieser Batterie 60 Volt. Für die Ausführung der Versuche wurde zuerst der von W. Bein[1]) angegebene Apparat benutzt. Die Lösungen der Elektrolyte erhalten aber darin die Form einer langen Flüssigkeitssäule von geringem Querschnitt, so dass der Strom sehr geschwächt wird und die Konzentrationsänderungen an den Elektroden innerhalb einiger Stunden nur gering sein können, wenn nicht ungeheuer starke Ströme zur Verfügung stehen, welche dann aber eine störende Erhitzung bewirken müssten. Ausserdem ist man bei diesem Apparat genötigt, eine verhältnismässig bedeutende Flüssigkeitsmenge abfliessen zu lassen, um sicher die gesamte Lösung aus der Umgebung der Elektrode auf die Wage und zur Analyse zu bringen, so dass die Konzentrationsänderungen sich auch noch in einem grossen Flüssigkeitsquantum verbergen.

Es schien daher besser, einen anderen Apparat zu verwenden, der aus einem der Hittorfschen fortgebildet und dem von Lenz[2]) beschriebenen sehr ähnlich ist[3]).

---

[1]) Wied. Ann. **46**, 38 ff. [2]) Wied. Beibl. **7**, 403.

[3]) Die Apparate wurden von dem Glasbläser R. Burger, Berlin, Chausseestrasse 2 E, angefertigt.

A ist ein dünnwandiges mit einem Tubulus, *G*, versehenes Fläschchen, in dessen Hals der Aufsatz *B* eingeschliffen ist, der seinerseits das *u*-förmige bei *D* erweiterte Rohr *C* trägt. Der Inhalt des Aufsatzes *B* kann nach Bedarf durch Herabsenken des an einem Glasstab angebrachten eingeschliffenen Stöpsels *F* von *A* abgesperrt werden. Am tiefsten Punkt der Biegung von *C* befindet sich der Ansatz *K*, der für gewöhnlich durch ein übergeschobenes Schlauchstück mit Quetschhahn verschlossen ist. Durch *G* wird mittels eines durchbohrten Kautschukstöpsels die Anode, eingekittet in ein Glasrohr eingeführt. Ein Tropfen Quecksilber in dieser Glasröhre sichert die leitende Verbindung zwischen dem Anodenmetall und dem Zuleitungsdraht für den Strom. Als Kathode dient Quecksilber, das sich in dem in der Form an eine Tabakpfeife erinnernden Gefäss *E* befindet. Die Ableitung des Stromes wird durch einen in den engen Ansatz von *E* hineingesteckten Draht vermittelt. Als Anodenmetall diente bei den Versuchen mit Kupfer- und Magnesiumsulfat reines Kupfer, bei den Versuchen mit Salzsäure und Kochsalz, sowie Chlorbaryum nach Hittorfs Vorgange amalgamiertes reines Kadmium. Um bei diesen beiden letzten Mischungen die Wasserstoffentwickelung an der Kathode hintanzuhalten, wird das Quecksilber in *E* ungefähr 1 cm hoch mit einer öldicken Lösung von Chlorzink überschichtet, hierauf das Näpfchen mit Hilfe einer Pipette vorsichtig, ohne dass Mischung eintritt, mit der betreffenden Lösung bis zum Rande gefüllt und dann erst mittels eines Korkes in den schon vorher zum Versuche fertig gemachten Apparat eingesetzt.

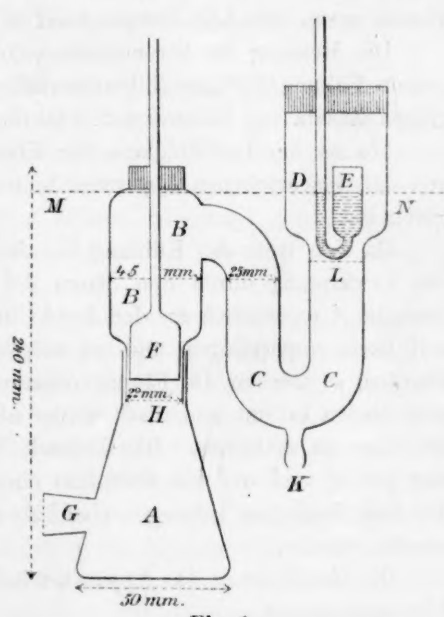


Fig. 1.

Damit Strömungen möglichst verhindert würden, die infolge der ungleichen Erwärmung der verschiedenen Teile des Apparates durch den Strom eintreten konnten, wurde der ganze Apparat bis über die Ansatzstelle des *u*-förmigen Rohres während der Dauer des Versuches

in ein grosses mit Wasser gefülltes Glasgefäss gesenkt und ausserdem an den Stellen *H* und *L* je ein Scheibchen Filtrierpapier eingesetzt.

Ausser dem eben beschriebenen Apparat mit den Schliffen standen noch andere in Verwendung, bei welchen die Verbindung zwischen dem Kölbchen und dem Aufsatz durch einen Kautschukring dicht erhalten wurde. Die Apparate waren von verschiedener Grösse. Bei den beiden grösseren fasste das Kölbchen ungefähr 130 und 110 ccm Wasser. Die bei den besser leitenden Lösungen manchmal benutzten kleineren Apparate hatten Fläschchen von etwa 30 ccm Inhalt. Ihre übrigen Dimensionen waren ebenfalls entsprechend verkleinert.

Die Messung der Stromstärke erfolgte mittels Silbervoltameters, zu dessen Füllung 25%ige Silbernitratlösung benutzt wurde, die einen geringen Zusatz von Silberacetat erfahren hatte.

Wo es die Leitfähigkeit der Flüssigkeiten erlaubte, wurden zwei von den beschriebenen Apparaten hintereinander in den Stromkreis eingeschaltet.

Da sich trotz der Kühlung bei den anfänglichen Versuchen infolge der Erwärmung durch den Strom die in den Lösungen absorbierten Gase in *A* namentlich an der Anode in Bläschen ansetzten, die manchmal auch emporstiegen und so möglicherweise Mischung veranlassen konnten, so wurden die Flüssigkeiten vor dem Versuche in Glaskolben zum Sieden erhitzt und rasch wieder abgekühlt, um so die Hauptmenge der Gase zu entfernen. Die dadurch bewirkte Konzentrationsänderung war gering und auf die Resultate ohne Einfluss, da zu den Analysen der ursprünglichen Lösungen ebenfalls die ausgekochten Portionen verwendet wurden.

Die Handhabung des Apparates bei einem Versuche gestaltete sich folgendermassen:

Die Anode wird in den Tubulus *G* eingesetzt und das so vorgerichtete leere Anodenfläschchen samt einem darauf passenden Stöpsel gewogen. Hierauf wird es bis zum Rand mit der wieder erkalteten Lösung gefüllt und der schon vorher mit dem Papierscheibchen bei *H* versehene Teil *B* langsam eingesetzt. Die Flüssigkeit durchdringt so das Scheibchen und steht einige Millimeter über ihm. Der Stöpsel *F* ist ganz in die Höhe gezogen. Dann wird der Apparat bis zur Höhe der Linie *MN* mit Lösung gefüllt, wobei anfänglich einige Vorsicht nötig ist, damit das Papierscheibchen nicht von seiner Stelle weggeschwemmt wird. Der Quetschhahn bei *K* ist natürlich geschlossen. Zuletzt wird das nach den früheren Angaben gefüllte Kathodengefäss in die Erweiterung *D* so tief eingesenkt, dass der obere Rand des weiten

Teiles mehrere Millimeter tief unter dem Flüssigkeitsspiegel steht. Die Leitungsdrähte werden in die zur Anode, bezw. Kathode führenden Glasröhren eingeschoben, bis das Quecksilber darin die leitende Verbindung herstellt, der ganze Apparat in das Kühlgefäss gebracht und der Strom geschlossen.

Sobald die abgeschiedene Silbermenge hinreichend erscheint, wird der Strom unterbrochen, die Leitungsdrähte entfernt, der Stöpsel *F* sogleich herabgesenkt und dadurch die in *A* enthaltene Flüssigkeit abgesperrt, hierauf der Apparat aus dem Kühlwasser herausgehoben und der Quetschhahn *K* geöffnet. Es bleibt so in *B* ein Quantum Lösung zurück, das für später aufbewahrt wird.

Nachdem das ganze Gefäss äusserlich sorgfältig abgetrocknet ist, wird die Verbindung zwischen *A* und *B* gelöst, *A* mittels des bereit gehaltenen Stöpsels verschlossen und gewogen. Berücksichtigt man die in Lösung gegangene Menge des Anodenmetalles, die aus dem Gewicht des im Voltameter abgeschiedenen Silbers berechnet wird, so liefert diese Wägung zusammen mit der ersten das Gewicht der Anodenflüssigkeit.

Der in *B* zurückgebliebene Rest der Lösung wird analysiert und muss immer dieselbe Zusammensetzung zeigen, wie die ursprüngliche Lösung, wenn der Versuch gelungen, d. h. wenn keinerlei Mischung eingetreten ist. Bei den Versuchen, wobei die Anode aus Kadmium bestand, wurde auch qualitativ durch Schwefelwasserstoff die Abwesenheit dieses Metalles in diesen Schichten nachgewiesen.

Die Analyse eines aliquoten Teiles der Anodenflüssigkeit lehrt ihre Zusammensetzung kennen, die ursprüngliche Lösung wird ebenfalls analysiert und so kann die Konzentrationsveränderung ermittelt werden, welche die Flüssigkeit in der Umgebung der Anode erlitten hat.

Bei der Mischung von Salzsäure mit Kochsalzlösungen wurde der Gesammtchlorgehalt mit Titration nach Volhard unter Benützung von $^1/_5$ normaler Silbernitratlösung zur Fällung des Chlores und $^1/_{10}$ normaler Rhodanlösung zum Zurücktitrieren des Silberüberschusses, der Gehalt an Chlornatrium durch Abdampfen einer gewogenen Menge in der Platinschale bestimmt. Aus den Flüssigkeiten aus der Umgebung der Anode, welche während des Versuches Kadmium aufgenommen hatten, wurde dieses durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas entfernt und das im Filtrat vom Kadmiumsulfid enthaltene Chlornatrium nach dem Abdampfen und gelinden Glühen gewogen. Spuren von Eisen, welche in diesem Rückstand nachweisbar waren, konnten wegen ihrer äusserst geringen Menge vernachlässigt werden.

Dasselbe Verfahren wurde bei den Mischungen von Salzsäure mit Chlorbaryumlösungen eingeschlagen.

Bei den Mischungen von Kupfer- mit Magnesiumsulfat wurde das Kupfer zuerst gewichtsanalytisch als Sulfür bestimmt, später titrimetrisch nach Volhard[1]), das Magnesium wurde als pyrophosphorsaure Magnesia auf die Wage gebracht. Für die Rechnungen wurden die Ostwaldschen Atomgewichte benutzt.

Die Art, wie die Analysenresultate zur Ermittelung der Änderungen in der Konzentration der die Anode umgebenden Flüssigkeit verwendet wurden, wird wohl am besten durch eine etwas ausführlichere Darstellung einer solchen Rechnung für den Versuch No. 3 der Tabelle 3 erläutert.

Gemischt wurden gleiche Volumina der normalen Kochsalzlösung und der normalen Salzsäure. Der Versuch dauerte 272 Minuten und während dieser Zeit stieg die Temperatur des Kühlwassers von 16° auf 19°. Die im Voltameter abgeschiedene Silbermenge betrug 1·867 entsprechend 0·9693 g Kadmium, welche an der Anode in Lösung gingen. Nach Beendigung der Elektrolyse wog das Anodengefäss mit seinem Inhalt 200·19 g, während es vorher im leeren Zustand ein Gewicht von 84·31 g besessen hatte. Die Masse der Anodenflüssigkeit betrug also 115·88 + 0·97 = 116·85 g. Ein Anteil von 10·151 g dieser Lösung mit 63·30 ccm $^1/_5$ normaler Silberlösung versetzt, brauchte nach dem Abfiltrieren des Chlorsilberniederschlages noch 24·55 ccm $^1/_{10}$ normaler Rhodanlösung, woraus sich die Menge des in der gesamten Anodenflüssigkeit enthaltenen Chlores zu 4·1643 g berechnet. Bei einem zweiten Versuch wurden für 9·738 g Anodenflüssigkeit, 49·60 ccm Silberlösung und 1·25 ccm Rhodanlösung verbraucht, was einen Gesamtchlorgehalt von 4·1665 g, im Mittel aus beiden Bestimmungen also von 4·1654 in der ganzen Anodenflüssigkeit ergiebt. Ein Anteil von 50·571 g der Lösung lieferte nach der Entfernung des Kadmiums einen Abdampfrückstand von 1·444 g Chlornatrium, so dass also von dem vorhandenen Chlor 2·0208 g an Natrium gebunden waren. Das in Lösung gegangene Kadmium nahm 0·6132 g Chlor für sich in Anspruch. Daher waren 1·5314 g Chlor an Wasserstoff gebunden. Daraus ergiebt sich die Zusammensetzung der Anodenflüssigkeit zu 1·5825 g $CdCl_2$, 3·3365 g $NaCl$, 1·5748 g HCl und 110·36 g Wasser, so dass also in der gesamten Anodenflüssigkeit noch 1·3158 g Natrium und 0·04333 g Wasserstoff vorhanden waren.

[1]) Ann. Chem. Pharm. **190**, 51.

Die Zusammensetzung der ursprünglichen Lösung wurde ebenfalls ermittelt und zwar erforderten 7·952 g davon 41·00 ccm $^1/_5$ normaler Silberlösung und 4·35 ccm $^1/_{10}$ normaler Rhodanlösung und 46·357 g lieferten nach dem Abdampfen 1·368 g Chlornatrium. Daraus folgt, dass die 110·36 g Wasser der Anodenflüssigkeit ursprünglich 1·3473 g Natrium und 0·054844 g Wasserstoff an Chlor gebunden enthalten haben mussten. Da nun aber nach dem Durchleiten des Stromes nur 1·3158 g *Na* und 0·04333 g ***H*** vorhanden waren, so sind 0·0315 g Natrium und 0·011511 g Wasserstoff vom Strom zur Kathode hinweggeführt worden. Dass die von der Anode entfernteren, neutralen Schichten der Flüssigkeit in ihrer Zusammensetzung unverändert geblieben waren, ergab sich aus der Prüfung der im Aufsatze *B* zurückgebliebenen Lösung mit Schwefelwasserstoffwasser und mit Schwefelammonium. Ausserdem besass sie denselben Gehalt an Chlor, wie die ursprüngliche Mischung, denn 8·639 g von ihr verbrauchten 44·80 ccm $^1/_5$ normaler Silber- und 5·30 ccm $^1/_{10}$ normaler Rhodanlösung. In 100 Teilen der Flüssigkeit waren also 3·4595 g Chlor vorhanden, während die ursprüngliche Lösung nach der Analyse 3·4615 g Chlor in 100 Gewichtsteilen enthalten hatte.

In den folgenden Tabellen sind die Resultate für die mit Mischungen von Chlornatriumlösung und Salzsäure ausgeführten Versuche zusammengestellt. Die erste Rubrik giebt die Nummer des Versuches an, die zweite seine Dauer in Minuten und die dritte die Temperatur des Kühlwassers vor und nach dem Versuche. Die vierte bis neunte Spalte enthalten die Daten über die ursprüngliche Zusammensetzung der Lösung, die zehnte bringt die im Voltameter abgeschiedenen Silbermengen und die elfte bis achtzehnte stellen die Verhältnisse der Anodenflüssigkeit nach Beendigung der Elektrolyse dar. Die Chlorbestimmungen wurden zur Kontrolle meist wiederholt und für die Rechnungen die Mittelwerte aus den erhaltenen Zahlen benutzt. Die neunzehnte Rubrik giebt an, wie viel Chlor in 100 Gramm der Flüssigkeit der neutralen Schichten enthalten ist, Zahlen, welche innerhalb der Analysenfehler mit den in der achten Spalte stehenden übereinstimmen müssen. Die zwanzigste und einundzwanzigste Rubrik bringen dann die während des Versuches von der Anode hinweggeführten Natrium- und Wasserstoffmengen (siehe Tabelle 1—6).

Nach derselben Art und Weise wurde mit den Analysen und Berechnungen bei den Mischungen von Salzsäure mit Chlorbaryumlösungen verfahren. Dabei ist jedoch vorausgesetzt, dass $BaCl_2$ in die Ionen *Ba* und *Cl* zerfallen sei, nicht etwa teilweise in *BaCl* und *Cl*, eine An-

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Nr.	Dauer des Versuches in Min.	Temperatur	Die Lösung enthielt vor der Elektrolyse in 100 Gewichtsteilen						Im Voltameter abgeschiedene Silbermenge	Die
			Na	*H*	*NaCl*	*HCl*	*Cl*	Wasser		wog
Tabelle 1. Mischung von 1 Volumen										
1	75	17 —22°	0·2133	0·088194	0·5410	3·2050	3·4444	96·254	2·621	33·642
2	70	18·5—21	0·2133	0·087946	0·5410	3·1960	3·4357	96·263	2·3475	33·604
3	92	15 —19	0·2378	0·08734	0·6029	3·1739	3·4516	96·223	1·897	33·573
Tabelle 2. Mischung von 1 Volumen										
1	145	14 —19°	0·4698	0·07760	1·1913	2·8200	3·4639	95·989	2·195	118·14
2	85	16 —18	0·4689	0·077368	1·1891	2·8116	3·4544	95·999	1·559	134·19
3	93	15 —18	0·4687	0·077254	1·1884	2·8074	3·4500	96·005	1·820	117·37
Tabelle 3. Mischung von 1 Volumen										
1	221	13·5—15	1·1704	0·048042	2·9679	1·7459	3·4953	95·286	1·3259	118·26
2	205	15 —17	1·1880	0·048467	3·0125	1·7613	3·5373	95·226	1·2135	118·41
3	272	16 —19	1·1638	0·047374	2·9511	1·7216	3·4615	95·327	1·867	116·85
Tabelle 4. Mischung von 4 Volumen										
1	52	15·5—17·5	1·8392	0·019210	4·6637	0·6981	3·5035	94·638	1·121	33·189
2	64	19 — 21	1·8459	0·019015	4·6806	0·6910	3·5068	94·630	1·743	119·25
3	84	15·5—18	1·7912	0·019095	4·5420	0·6939	3·4257	94·77	1·845	119·63
4	„	„	„	„	„	„	„	„	„	135·05
Tabelle 5. Mischung von 9 Volumen										
1	88	16·5—19°	1·9750	0·009658	5·0079	0·3510	3·3743	94·641	1·545	118·90
2	88	„	„	„	„	„	„	„	„	134·53
Tabelle 6. Mischung von 1 Volumen										
1	65	19—20·5°	0·2278	0·009793	0·5777	0·3559	0·6960	99·066	0·716	114·75
2	94	18—21	„	„	„	„	„	„	1·360	114·47
3	96	18—22	„	„	„	„	„	„	1·561	114·88

nahme, deren Berechtigung sich allerdings nicht streng erweisen lässt, die aber bei den immerhin ziemlich verdünnten Lösungen, die in

12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
Lösung in der Umgebung der Anode nach der Elektrolyse enthielt							Die Flüssigkeit der neutralen Zone enthielt Chlor	Von der Anode sind weggeführt in g	
Cl	*Na*	*H*	*NaCl*	*HCl*	$CdCl_2$	Wasser		*Na*	*H*
m. *NaCl* mit 9 Volumen norm. *HCl*.									
1·2687									
1·2698	0·0627	0·008831	0·1589	0·3209	2·222	30·940	3·4360	0·0059	0·01952
1·2509									
1·2567	0·0629	0·01093	0·1594	0·3971	1·990	31·058	3·4298	0·00593	0·017445
1·2413									
1·2417	0·07164	0·01439	0·1817	0·5228	1·608	31·260	3·4546	0·0056	0·01398
norm. *NaCl* mit 4 Volumen norm. *HCl*.									
4·1935									
4·1889	0·5391	0·07477	1·3669	2·7170	1·861	112·19	3·4626	0·0100	0·01592
4·7048									
4·7101	0·6158	0·091954	1·5615	3·3416	1·322	127·97	3·4538	0·0093	0·011176
4·1238									
4·1115	0·5357	0·076320	1·3583	2·7735	1·543	111·70	3·4387	0·0096	0·013562
norm. *NaCl* mit 1 Volumen norm. *HCl*.									
4·2260									
4·2213	1·3595	0·048114	3·4472	1·7485	1·124	111·94	3·4963	0·0155	0·008325
4·2537									
4·2680	1·3794	0·049343	3·4978	1·7932	1·029	112·09	3·5373	0·0190	0·007707
4·1643									
4·1665	1·3158	0·043333	3·3365	1·5748	1·583	110·36	3·4595	0·0315	0·011511
norm. *NaCl* mit 1 Volumen norm. *HCl*.									
1·2978									
1·2986	0·5518	0·002340	1·3991	0·0850	0·9502	30·755	3·4958	0.0459	0·003903
4·3821									
4·3806	2·1009	0·016480	5·3274	0·5989	1·4774	111·84	3·5098	0·0807	0·005994
4·3010									
4·3013	2·0412	0·015860	5·1759	0·5764	1·5639	112·31	3·4238	0·0815	0·006769
4·8360	2·3198	0·018885	5·8823	0·6863	1·5639	126·92	3·4272	0·0791	0·006687
norm. *NaCl* mit 1 Volumen norm. *HCl*.									
4·2320	2·2460	0·007790	5·6951	0·2831	1·3088	111·61	3·3780	0·0830	0·00360
4·7578	2·5591	0·0090604	6·4890	0·3293	1·3096	126·40	3·3770	0·0787	0·003839
1/5-norm. *NaCl* mit 1 Volumen 1/5-norm. *HCl*.									
0·8594	0·2496	0·0068195	0·6328	0·2478	0·6069	113·26	0·6980	0·0109	0·0043775
0·9167	0·2326	0·003195	0·5897	0·1161	1·153	112·61	0·6932	0·0264	0·007937
0·9401	0·2303	0·0020855	0·5840	0·07579	1·323	112·90	0·6902	0·0294	0·009075

Betracht kommen, einige Wahrscheinlichkeit für sich hat. Die Resultate sind:

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Nr.	Dauer des Versuches in Min.	Temperatur	Die Lösung enthielt vor der Elektrolyse in 100 Gewichtsteilen						Im Voltameter abgeschiedene Silbermenge	Die
			Ba	*H*	$BaCl_2$	*HCl*	*Cl*	Wasser		wog
										Tabelle 7. Mischung von 1 Volumen
1	95	18—22°	1·3482	0·077185	2·0458	2·8049	3·4253	95·149	2·562	34·051
2	„	„	„	„	„	„	„	„	„	33·611
3	70	17—20	1·3493	0·077340	2·0475	2·8105	3·4314	95·142	0·938	33·688
										Tabelle 8. Mischung von 1 Volumen
1	150	16—20·5°	3·2502	0·047034	4·9320	1·7092	3·3439	93·359	2·075	33·721
2	80	16—18	3·2303	0·047138	4·9018	1·7130	3·3373	93·385	1·591	34·407
3	54	18—20	3·2447	0·046927	4·9236	1·7053	3·3372	93·371	1·405	34·203
4	„	„	„	„	„	„	„	„	„	34·579
										Tabelle 9. Mischung von 2 Volumen
1	108	16—19°	3·9238	0·037597	5·9541	1·3663	3·3589	92·680	2·287	35·464
2	95	17—19	„	„	„	„	„	„	2·009	35·713
3	„	„	„	„	„	„	„	„	„	35·524
										Tabelle 10. Mischung von 1 Volumen
1	174	18—19°	0·6788	0·009677	1·0300	0·3517	0·6932	98·618	1·320	115·57
2	„	„	„	„	„	„	„	„	„	134·75
3	167	15—16°	0·6775	0·009765	1·0280	0·3549	0·6956	98·617	0·471	115·02

Daran schliessen sich die anfänglichen Versuche mit Mischungen von Magnesium- und Kupfersulfatlösungen. Hierbei wurden Lösungen

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Nr.	Dauer des Versuches in Min.	Temperatur	Die Lösung enthielt vor der Elektrolyse in 100 Gewichtsteilen					Im Voltameter abgeschiedene Silbermenge
			Mg	*Cu*	$MgSO_4$	$CuSO_4$	Wasser	
								Tabelle 11. Mischung von
			1·0774	2·8003	5·3870	7·0337		
	133	11—17°	1·0752	2·8093	5·3762	7·0563	87·573	3·0665
								Tabelle 12. Mischung von
				1·8728		4·7086		
			1·4812	1·8674	7·3174	4·6951		
1	115	13·5—18°	1·4864	1·8660	7·3432	4·6916	87·972	2·9655
2	113	16—21°	1·4587	1·9173	7·2079	4·8203	87·972	2·8570

[1]) Durch ein Versehen war statt der beabsichtigten Mischung von 4 Volumen

12	14	14	15	16	17	18	19	20	21
Lösung in der Umgebung der Anode nach der Elektrolyse enthielt							Die Flüssigkeit der neutralen Zone enthielt Chlor	Von der Anode sind weggeführt in g	
Cl	*Ba*	*H*	$BaCl_2$	*HCl*	$CdCl_2$	Wasser		*Ba*	*H*
norm. $BaCl_2$ mit 4 Volumen *HCl*.									
1·2820	0·4064	0·006514	0·6168	0·2367	2·1717	31·026	3·4251	0·0332	0·018654
1·2634	0·3908	0·006217	0·5930	0·2259	2·1717	30·620	3·4183	0·0431	0·018622
1·1941	0·4414	0·018605	0·6698	0·6762	0·7951	31·547	3·4208	0·0060	0·007039
norm. $BaCl_2$ mit 1 Volumen norm. *HCl*.									
1·2726	0·9650	0·002595	1·4643	0·0943	1·7588	30·404	3·3443	0·0926	0·012722
1·2614	1·0193	0·005982	1·5467	0·2174	1·3486	31·294	3·3436	0·0632	0·009814
1·2411	1·0307	0·006969	1·5640	0·2533	1·1909	31·195	3·3342	0·0534	0·008709
1·2553	1·0376	0·007269	1·5746	0·2642	1·1909	31·549	3·3461	0·0588	0·008587
norm. $BaCl_2$ mit 1 Volumen norm. *HCl*[1]).									
1·3710	1·1776	0·000297	1·7869	0·0108	1·9386	31·728	3·3602	0·1656	0·012574
1·3535	1·2187	0·001783	1·8493	0·06478	1·7029	32·096	3·3508	0·1401	0·011237
1·3522	1·2102	0·001870	1·8365	0·06797	1·7029	31·917	3·3697	0·1410	0·011077
$^1/_5$-norm. $BaCl_2$ mit 1 Volumen $^1/_5$-norm. *HCl*.									
0·9053	0·7072	0·002914	1·0731	0·1088	1·1189	113·27	0·6895	0·0724	0·008122
1·0395	0·8457	0·004762	1·2834	0·1731	1·1189	132·18	0·6938	0·0640	0·008209
0·8353	0·7619	0·008104	1·1561	0·2945	0·3992	113·17	0·6938	0·0156	0·003102

zusammengemischt, die jeweils ein Molekulargewicht in Grammen im Liter enthielten.

10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
Die Lösung in der Umgebung der Anode nach der Elektrolyse enthielt						Die Flüssigkeit der neutralen Zone enthielt		Von der Anode sind weggeführt in Gramm	
wog	*Mg*	*Cu*	$MgSO_4$	$CuSO_4$	Wasser	*Mg*	*Cu*	*Mg*	*Cu*
1 Vol. $MgSO_4$ mit 1 Vol. $CuSO_4$.									
	1·6167	5·1077	8·0836	12·8297					
155·826	1·6152	5·1130	8·0761	12·8429	134·910	—	2·8031	0·0422	0·1114
2 Vol. $MgSO_4$ mit 1 Vol. $CuSO_4$.									
	2·1268	3·5486	10·5068	8·9218					
149·790	2·1263	3·5524	10·5044	8·9315	130·357	1·4815	—	0·0721	0·0900
	2·1229	3·6265	10·4873	9·1177					
151·133	2·1262	3·6214	10·5037	9·1048	131·526	1·4738	1·9085	0·0523	0·0821

norm. $BaCl_2$ mit 1 Vol. norm. *HCl* die obige hergestellt und elektrolysiert worden.

Aus den in der zwanzigsten und einundzwanzigsten Spalte enthaltenen Zahlen werden die in der Formel (4) verwendeten Grössen Δv_1 und Δv_2 durch Division mit dem Atomgewicht erhalten.

Die Indices 1 mögen sich bei Bearbeitung der Tabellen 1 bis 6 auf das Natrium, für die Tabellen 7 bis 10 auf das Baryum, für 11 und 12 auf das Magnesium beziehen, so dass die Indices 2 für Wasserstoff, bezw. Kupfer gelten.

Ferner ist für Natrium nach den neuesten Berechnungen von F. Kohlrausch[1]) $u_1 = 41$, für Wasserstoff $u_2 = 290$, also $\frac{u_2}{u_1} = 7{\cdot}073$, für Baryum in Verbindung mit Chlor als $^1/_2\, BaCl_2$ $u_1 = 30$, $\frac{u_2}{u_1}$ daher in diesem Falle 9·667 und für Magnesium in Form des Sulfates als $^1/_2\, MgSO_4$ $u_1 = 26$, für Kupfer als $^1/_2\, CuSO_4$ $u_2 = 24$, so dass $\frac{u_2}{u_1} = 0{\cdot}923$ ist.

Aus den in den einzelnen Versuchen einer Gruppe erhaltenen Werten von $\frac{\Delta v_1}{\Delta v_2}$ wurde das Mittel genommen und daraus durch Multiplikation mit $\frac{u_2}{u_1}$ der Wert $\frac{n_1}{n_2}$ berechnet.

Tabelle 13.

Δv_1	Δv_2	$\frac{\Delta v_1}{\Delta v_2}$	Mittelwert von $\frac{\Delta v_1}{\Delta v_2}$	$\frac{n_1}{n_2} = \frac{\Delta v_1}{\Delta v_2} \cdot \frac{u_2}{u_1}$	$\frac{N_1}{N_2}$
1. Mischung von 1 Vol. norm. $NaCl$ mit 9 Vol. norm. HCl.					
0·0002565	0·01952	0·01314	0·01511	0·1069	0·1101
0·0002578	0·017445	0·01478			
0·0002435	0·01398	0·01742			
2. Mischung von 1 Vol. norm. $NaCl$ mit 4 Vol. norm. HCl.					
0·0004348	0·01592	0·02731	0·03142	0·2222	0·2338
0·0004043	0·011176	0·03618			
0·0004178	0·013562	0·03077			
3. Mischung von 1 Vol. norm. $NaCl$ mit 1 Vol. norm. HCl.					
0·0006739	0·008325	0·0809	0·1024	0·7242	0·8330
0·0008261	0·007707	0·1072			
0·0013696	0·011511	0·1190			
4. Mischung von 4 Vol. norm. $NaCl$ mit 1 Vol. norm. HCl.					
0·0019957	0·003903	0·5113	0·5336	3·7742	3·0316
0·0035087	0·005994	0·5854			
0·0035435	0·006769	0·5235			
0·0034391	0·006687	0·5143			

[1]) Wied. Ann. **50**, 406.

Δv_1	Δv_2	$\frac{\Delta v_1}{\Delta v_2}$	Mittelwert von $\frac{\Delta v_1}{\Delta v_2}$	$\frac{n_1}{n_2} = \frac{\Delta v_1}{\Delta v_2} \cdot \frac{u_2}{u_1}$	$\frac{N_1}{N_2}$
5. Mischung von 9 Vol. norm. *NaCl* mit 1 Vol. norm. *HCl*.					
0·003609	0·00360	1·0025	0·9469	6·6974	6·5736
0·003422	0·003839	0·8914			
6. Mischung von 1 Vol. 1/5-norm. *NaCl* mit 1 Vol. 1/5-norm. *HCl*.					
0·0004739	0·0043775	0·1083	0·1313	0·9287	0·8968
0·0011478	0·007937	0·1446			
0·0012783	0·009075	0·1409			

Tabelle 14.

Δv_1	Δv_2	$\frac{\Delta v_1}{\Delta v_2}$	Mittelwert von $\frac{\Delta v_1}{\Delta v_2}$	$\frac{n_1}{n_2}$	$\frac{N_1}{N_2}$
1. Mischung von 1 Vol. norm. $BaCl_2$ mit 4 Vol. norm. *HCl*.					
0·000242	0·018654	0·0130	0·0120	0·1160	0·0995
0·000314	0·018622	0·0169			
0·000044	0·007039	0·0062			
2. Mischung von 1 Vol. norm. $BaCl_2$ mit 1 Vol. norm. *HCl*.					
0·000676	0·012722	0·0531	0·0487	0·4708	0·3434
0·000462	0·009814	0·0471			
0·000390	0·008709	0·0448			
0·000429	0·008587	0·0500			
3. Mischung von 2 Vol. norm. $BaCl_2$ mit 1 Vol. norm. *HCl*.					
0·001209	0·012574	0·0962	0·0934	0·9029	0·7120
0·001023	0·011237	0·0911			
0·001029	0·011077	0·0930			
4. Mischung von 1 Vol. 1/5-norm. $BaCl_2$ mit 1 Vol. 1/5-norm. *HCl*.					
0·000529	0·008122	0·0651	0·0530	0·5123	0·3923
0·000468	0·008209	0·0571			
0·000114	0·003102	0·0367			

Tabelle 15.

Δv_1	Δv_2	$\frac{\Delta v_1}{\Delta v_2}$	Mittelwert von $\frac{\Delta v_1}{\Delta v_2}$	$\frac{n_1}{n_2}$	$\frac{N_1}{N_2}$
1. Mischung von 1 Vol. $MgSO_4$ mit 1 Vol. $CuSO_4$.					
0·001731	0·001756	0·9857	—	0·9098	1·2112
2. Mischung von 2 Vol. $MgSO_4$ mit 1 Vol. $CuSO_4$.					
0·002958	0·001419	2·0846	1·8712	1·7271	2·0901
0·002145	0·001294	1·6577			

Den Werten von $\frac{n_1}{n_2}$ bei den verschiedenen Versuchen sind unter $\frac{N_1}{N_2}$ die Verhältnisse der Ionenkonzentrationen beigefügt, wie sie sich für die Lösungen der einzelnen Elektrolyte vom betreffenden Gehalt aus der Leitfähigkeit ergeben.

Zu dieser Berechnung wurde die von Rudolphi[1]) aufgefundene Beziehung benutzt. Setzt man den Quotienten der molekularen Leitfähigkeiten bei der Verdünnung v und bei unendlicher Verdünnung $\frac{\lambda v}{\lambda \infty} = a$, wobei also v dasjenige Volumen der Lösung bezeichnet, welches ein Molekulargewicht in Grammen an Substanz enthält, so ist $\frac{a^2}{\sqrt{v}(1-a)} = k$, wo k eine Konstante ist.

Nach Rudolphi ist nun bei einer Temperatur von 18° der Wert dieser Konstanten für $NaCl$ 1·42, für HCl 4·57, für $BaCl_2$ 0·461, für $MgSO_4$ 0·080 und für $CuSO_4$ 0·051.

Es kann also für jede Konzentration zunächst der Dissociationsgrad a nach der Formel

$$a = -\frac{k\sqrt{v}}{2} + \sqrt{\left[\frac{k\sqrt{v}}{2}\right]^2 + k\sqrt{v}}$$

berechnet werden und hieraus, da die relative Anzahl der in der Volumeneinheit vorhandenen Moleküle bekannt ist, auch die Ionenkonzentration N_1, bezw. N_2 und weiter das Verhältnis $\frac{N_1}{N_2}$ dieser Werte.

Zu bemerken ist noch, dass Rudolphis Wert der Konstanten k des Baryumchlorides aus den Daten für die Leitfähigkeit verdünnterer Lösungen, $v = 20$ und mehr, abgeleitet ist, also wahrscheinlich nur mit einiger Annäherung auch für die konzentrierteren gilt, um die es sich hier handelt.

Vergleicht man die unter $\frac{N_1}{N_2}$ aufgeführten Zahlen mit den unter $\frac{n_1}{n_2}$ stehenden, so sind die Unterschiede in Tabelle 13 mit Ausnahme der Versuchsgruppe 4, deren stärkeres Differieren unerklärlich geblieben ist, gering, namentlich wenn man berücksichtigt, dass die Werte von $\frac{N_1}{N_2}$ nur Annäherungen sind und auch die Zahlen für $\frac{n_1}{n_2}$ erst auf einem weiten Umweg und durch komplizierte Verfahren erhalten wurden.

Nr. der Gruppe	Differenz $\frac{n_1}{n_2} - \frac{N_1}{N_2}$
1.	— 0·0032
2.	— 0·0116
3.	— 0·1088
4.	+ 0·7426
5.	+ 0·1238
6.	+ 0·0319

[1]) Diese Zeitschr. 17, 385.

Das Vorzeichen — bedeutet, dass die Differenz $\frac{n_1}{n_2} - \frac{N_1}{N_2} < 0$, das Zeichen +, dass $\frac{n_1}{n_2} - \frac{N_1}{N_2} > 0$.

Demnach scheint sich der Dissociationsgrad der beiden stark dissociierten Elektrolyte, Kochsalz und Salzsäure, durch das Mischen ihrer Lösungen nur wenig zu ändern.

Ähnliches folgt auch aus der Tabelle 14, wo die Differenzen $\frac{n_1}{n_2} - \frac{N_1}{N_2}$ folgende Werte haben:

Nr. der Gruppe	Differenz $\frac{n_1}{n_2} - \frac{N_1}{N_2}$
1.	+ 0·0165
2.	+ 0·1274
3.	+ 0·1909
4.	+ 0·1200

Indessen sind hier die Differenzen doch etwas grösser, vielleicht infolge des Umstandes, dass die Annahme eines völligen Zerfalles in *Ba* und *Cl* als Ionen nicht ganz streng zutrifft.

Noch etwas beträchtlicher werden die Unterschiede in Tabelle 25, nämlich

in Nr. 1	— 0·3014
ia Nr. 2	— 0·3630

Ob die gefundenen Differenzen ausschliesslich auf die Ungenauigkeit, sowohl der berechneten wie auch der gefundenen Werte zurückzuführen sind, oder ob thatsächlich kleine Änderungen der Ionenkonzentration sich beim Mischen einstellen, kann einstweilen nicht entschieden werden.

Zieht man nun noch die Versuche Schraders[1]) mit Gemischen von Jodkalium- und Chlorkaliumlösungen heran, um mittels der Formel (4) das Verhältnis der Anionenkonzentrationen zu ermitteln, so ergiebt sich:

Tabelle 16.

	Δv_1	Δv_2	$\frac{\Delta v_1}{\Delta v_2}$	$\frac{n_1}{n_2} = \frac{\Delta v_1}{\Delta v_2} \cdot \frac{v_2}{v_1}$	$\frac{N_1}{N_2}$
Lösung 1	0·000192	0·000193	0·995	0·995	1·025
„ 2	0·000328	0·0004666	0·703	0·703	0·740
„ 3	0·0002286	0·0004573	0·500	0·500	0·523
„ 4	0·000111	0·000228	0·487	0·487	0·557

Dabei beziehen sich die Indices 1 auf das Jod, 2 auf das Chlor. Die Beweglichkeiten v_1 und v_2 sind für beide gleich 63, so dass $\frac{v_2}{v_1} = 1$ wird.

[1]) Dissertation Seite 12; Zeitschr. f. Elektrochemie a. a. O. 500.

Die Werte unter $\frac{N_1}{N_2}$ sind mittels der Rudolphischen Beziehung unter Benutzung der Konstanten $k = 2.02$ für Jod- und $k = 1.61$ für Chlorkalium berechnet.

Auch hier sind die Differenzen $\frac{n_1}{n_2} - \frac{N_1}{N_2}$ nicht gross, nämlich:

in Nr. 1	— 0·030
„ 2	— 0·037
„ 3	— 0·023
„ 4	— 0·070

Die im vorstehenden angegebenen Bestimmungen der übergeführten Kationen zu theoretischen Folgerungen über die Stromteilung und die Vorgänge an den Elektrolyten zu verwenden, soll vermieden werden. Nur auf eine Regelmässigkeit, die sich bei den Versuchsreihen zeigt, soll hingewiesen werden. Es ist eine Beobachtung, welche die von Schrader gemachten Voraussetzungen[1]) umfasst und erweitert.

Bezeichnet man mit M_1 das vom Strom übergeführte Quantum des ersten, mit M_2 das des zweiten Kations und mit A_1 A_2 die unbekannten Mengen, welche an der Kathode abgeschieden würden, wenn die sekundären Vorgänge sich unterdrücken liessen, so sind $\frac{M_1}{A_1} = 1 - n_1$ und $\frac{M_2}{A_2} = 1 - n_2$ die Hittorfschen Überführungszahlen der Kationen, wie sie sich eben unter den in der Mischung herrschenden Verhältnissen ergeben. Ihre Zahlenwerte sind nicht direkt zu ermitteln.

Man wird aber geneigt sein, aus der Bemerkung F. Kohlrauschs[2]), dass wenigstens bei den Alkalichloriden die aus den Beweglichkeiten berechneten Hittorfschen Zahlen bis in ziemlich beträchtliche Konzentrationen hinauf mit den beobachteten übereinstimmen, dass also die aus der Gegenwart einer grösseren Anzahl von Molekülen gelöster Substanz folgenden Bewegungshindernisse wenigstens beide Ionen ziemlich in gleichem Verhältnisse treffen, die Vermutung zu schöpfen, dass auch die gleichzeitige Gegenwart anderer Ionenarten auf die Überführungszahl einer derselben wenig Einfluss habe. Macht man also die Annahme, die Hittorfschen Zahlen für jedes der beiden Kationen seien dieselben, wie in einer in Bezug auf den betreffenden elektropositiven Bestandteil gleichkonzentrierten einfachen Lösung, so können die Werte von $A_1 = \frac{M_1}{1 - n_1}$ und $A_2 = \frac{M_2}{1 - n_2}$, also die Mengen der primär ab-

---

[1]) Dissertation Seite 8; Zeitschr. f. Elektrochemie a. a. O. 499.

[2]) Wied. Ann. **50**, 398.

geschiedenen Kationen berechnet werden. Stimmt die Summe der ihnen äquivalenten Silbermengen mit der durch den Strom im Voltameter abgeschiedenen überein, so wird man daraus auf die Berechtigung jener Annahme zurückschliessen können.

Zum Zweck der Prüfung dieser Hypothese wurden die Überführungszahlen der einzelnen Lösungen, soweit sie in Betracht kamen, bestimmt, nämlich bei $^1/_{10}$, $^1/_5$, $^1/_2$, $^4/_5$, $^9/_{10}$ normalen Kochsalz- und Salzsäurelösungen, ferner bei Chlorbaryumlösungen, welche $^1/_{20}$, $^1/_{10}$, $^1/_4$, $^4/_{10}$ und bei Kupfersulfatlösungen, die $^1/_2$ und $^1/_3$, sowie bei Magnesiumsulfatlösungen, die $^1/_2$ und $^2/_3$ in Grammen ausgedrückte Molekulargewichte enthielten, welche also im Sinne der Massanalyse bezw. $^1/_{10}$, $^1/_5$, $^1/_2$, $^4/_5$, $^1/_1$, $^2/_3$, $^1/_1$, $^4/_3$-normal waren (Tabelle 17—30).

Die Versuche mit Magnesiumsulfat- und mit Kupfersulfatlösung sind in den Tabellen 31, 32 und 33 angegeben.

Die Mittelwerte der zusammengehörigen Versuchsreihen sind in der graphischen Darstellung als Ordinaten, die zugehörigen Konzentrationen als Abscissen eingetragen. Bei Natrium zeigt sich innerhalb des untersuchten Konzentrationsintervalles eine schwache, aber doch deutliche Zunahme der Überführungszahl mit steigender Verdünnung, bei Wasserstoff eine sehr schwache Abnahme und bei Chlorbaryum eine entschiedene Zunahme.

Mittelwerte der Überführungszahlen der Kationen.

HCl.

$^1/_{10}$-norm.	$^1/_5 = {}^2/_{10}$-	$^1/_2 = {}^5/_{10}$-	$^4/_5 = {}^8/_{10}$-	$^9/_{10}$-
0·833	0·836	0·833	0·843	0·841

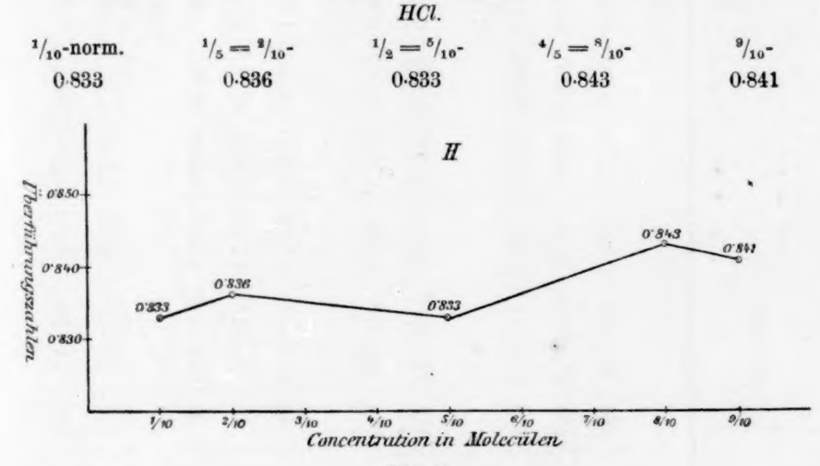


Fig. 2.

Nr.	Dauer des Versuches in Min.	Temperatur	Die Lösung enthielt vor der Elektrolyse in 100 Teilen			Im Voltameter abgeschiedenes Silber in Gramm	Die Lösung in der Umgebung der Anode nach der Elektrolyse						Die Flüssigkeit der neutralen Schichten enthielt in 100 Teilen		Überführungszahlen	
							wog	enthielt								
			Na	*NaCl*	Wasser			*Cl*	*Na*	*NaCl*	$CdCl_2$	Wasser	*Na*	*NaCl*	*Na*	*Cl*
							Tabelle 17. $^1/_{10}$-norm. Chlornatriumlösung.									
1	260	16—17°	0·2409	0·6109	99·389	0·968	133·94	0·6937 0·6924	0·2443	0·6193	0·821	132·50	0·2413	0·6120	0·372	0·628
2	185	16—16·5°	0·2363	0·5991	99·401	0·725	131·83	0·6223 0·6212	0·2498	0·6335	0·614	130·59	0·2375	0·6024	0·391	0·610
3	328	16·5—17°	0·2371	0·6011	99·399	0·745	130·59	0·6246 0·6229	0·2468	0·6259	0·631	129·33	0·2356	0·5974	0·387	0·614
														Mittel:	0·383	0·617
							Tabelle 18. $^1/_5$-norm. Chlornatriumlösung.									
1	178	13—13·5°	0·4750	1·2044	98·796	0·840	133·83	1·1431 1·1443	0·5651	1·4328	0·712	131·69	0·4749	1·2041	0·378	0·621
2	272	16—19°	0·4703	1·1926	98·807	1·867	134·56	1·3471 1·3421	0·4762	1·2076	1·583	131·77	0·4715	1·1957	0·378	0·622
														Mittel:	0·378	0·622
							Tabelle 19. $^1/_2$-norm. Chlornatriumlösung.									
1	46	19·5—23°	1·1495	2·9149	97·085	1·2595	117·56	2·3173 2·3193	1·2401	3·1448	1·068	113·35	1·1498	2·9156	0·374	0·626
2	70	9—11°	1·1784	2·9883	97·012	0·7446	134·95	2·5904 2·5814	1·5246	3·866	0·631	130·45	1·1787	2·9889	0·377	0·622
3	40	13·5—14°	1·1608	2·9434	97·057	1·628	133·09	2·6884 2·6826	1·4005	2·5513	1·380	128·16	1·1578	2·9360	0·380	0·620
														Mittel:	0·377	0·623
							Tabelle 20. $^4/_5$-norm. Chlornatriumlösung.									
1	110	13—16°	1·8860	4·7823	95·218	1·858	138·77	4·3772 4·3699	2·4505	6·2137	1·575	130·98	1·8863	4·7833	0·362	0·638
2	145	14—19	1·8492	4·6892	95·311	2·195	135·70	4·2738 4·2683	2·3116	5·8616	1·861	127·98	1·8521	4·6966	0·365	0·635
3	85	16—18	1·8490	4·6885	95·311	1·559	118·83	3·6669 3·6723	2·0560	5·2134	1·322	112·30	1·8490	4·6885	0·367	0·633
														Mittel:	0·365	0·635

Tabelle 21. $^{9}/_{10}$-norm. Chlornatriumlösung.

1	112	13·5—18°	2·0757	5·2636	94·736	2·353	136·51	4·7892 4·7927	2·6164	6·6343	1·994	127·89	2·0768	5·2663	0·369	0·630
2	137	14—19°	2·0736	5·2581	94·742	2·128	32·403	1·4323 1·4333	0·4778	1·2116	1·804	29·387	2·0797	5·2736	0·363	0·637
3	104	16—20°	2·0707	5·2508	94·749	1·683	32·821	1·3608 1·3620	0·5265	1·3351	1·427	30·059	2·0772	5·2674	0·362	0·638
														Mittel:	0·365	0·635

Tabelle 22. $^{1}/_{10}$-norm. Chlorwasserstoffsäure.

			H	*HCl*	Wasser			*Cl*	*Ḣ*	*HCl*	*CdCl₂*	Wasser	*H*	*HCl*	*H*	*Cl*
1	328	16·5—17°	0·009929	0·3608	99·639	0·745	114·22	0·4381 0·4375 0·4364	0·005450	0·1981	0·6315	113·39	0·009908	0·3601	0·845	0·155
2	155	17—18°	0·009881	0·3591	99·641	0·9944	113·71	0·4531 0·4511	0·003551	0·1291	0·8429	112·74	0·009872	0·3587	0·827	0·174
3	„	„	„	„	„	„	130·82	0·5104 0·5121	0·005226	0·1899	0·8429	129·79	0·009955	0·3618	0·827	0·173
4	114	15—17°	0·009880	0·3591	99·641	0·6950	114·00	0·4338 0·4350	0·005832	0·2119	0·5891	113·20	0·009913	0·3603	0·835	0·165
5	„	„	„	„	„	„	130·00	0·4915 0·4912	0·007445	0·2705	0·5891	129·14	0·009907	0·3600	0·830	0·170
														Mittel:	0·833	0·167

Tabelle 23. $^{1}/_{5}$-norm. Chlorwasserstoffsäure.

1	108	17—19°	0·019920	0·7239	99·276	1·3255	114·51	0·8723 0·8733	0·012377	0·4498	1·1236	112·94	0·019920	0·7239	0·835	0·165
2	„	„	„	„	„	„	130·21	0·9837 0·9841	0·015521	0·5640	1·1236	128·53	0·019892	0·7229	0·833	0·167
3	114	18—19·5°	0·019935	0·7244	99·276	1·3605	115·24	0·8792 0·8778	0·012213	0·4438	1·1532	113·65	0·020019	0·7275	0·839	0·161
4	„	„	„	„	„	„	130·63	0·9860 0·9888	0·015294	0·5558	1·1532	128·92	0·019938	0·7245	0·838	0·162
														Mittel:	0·836	0·164

Nr.	Dauer des Versuches in Min.	Temperatur	Die Lösung enthielt vor der Elektrolyse in 100 Teilen			Im Voltameter abgeschiedenes Silber in Gramm	Die Lösung in der Umgebung der Anode nach der Elektrolyse						Die Flüssigkeit der neutralen Schichten enthielt in 100 Teilen		Überführungszahlen	
							wog	enthielt								
			H	HCl	Wasser			Cl	H	HCl	$CdCl_2$	Wasser	H	HCl	H	Cl
Tabelle 24. $^1/_2$-norm. Chlorwasserstoffsäure.																
1	15	21—23°	0·051692	1·8785	98·121	1·2045	115·70	2·1758 2·1724	0·050326	1·8289	1·021	112·85	0·051718	1·8794	0·815	0·185
2	21	21·5—23°	0·050801	1·8461	98·154	1·7150	116·58	2·1761 2·1738	0·045606	1·6573	1·454	113·47	0·050824	1·8469	0·823	0·177
3	15	24—26°	0·056216	2·0429	97·957	0·6830	116·09	2·3362 2·3372	0·059773	2·1722	0·579	113·34	0·05632	2·0466	0·830	0·170
4	25	21—22·5°	0·049978	1·8162	98·184	1·405	116·82	2·1352 2·1294	0·047278	1·7181	1·191	113·91	0·050167	1·8230	0·820	0·180
5	31	20—21°	0·051150	1·8588	98·141	1·714	117·00	2·1831	0·045844	1·6660	1·453	113·88	0·051038	1·8547	0·848	0·152
6	31	20—22°	0·050583	1·8381	98·162	1·695	117·37	2·1780	0·045877	1·6672	1·437	114·26	0·050470	1·8340	0·825	0·175
7	90	14—14·5°	0·052711	1·9155	98·084	0·8810	114·82	2·1772 2·1742	0·053374	1·9397	0·747	112·14	0·052811	1·9192	0·841	0·159
8	128	15°	0·050070	1·8195	98·180	1·5191	115·27	2·0977 2·0996	0·045266	1·6450	1·288	112·33	0·050161	1·8228	0·852	0·148
9	178	13—13·5°	0·049354	1·7935	98·206	0·840	115·02	2·0400 2·0411	0·049934	1·8146	0·712	112·50	0·049422	1·7960	0·846	0·154
														Mittel:	0·833	0·167
Tabelle 25. $^4/_5$-norm. Chlorwasserstoffsäure.																
1	160	13·5—14°	0·077985	2·8339	97·166	1·628	116·73	3·2772 3·2746	0·077566	2·8188	1·380	112·53	0·077912	2·8313	0·843	0·158
2	260	16—17°	0·078671	2·8589	97·141	0·968	115·74	3·2545 3·2527	0·083068	3·0187	0·821	111·90	0·078768	2·8624	0·840	0·160

3	375	14—17°	0·079383	2·8847	97·115	1·366	116·61	3·3154 3·3155	0·081120	2·9479	1·158	112·50	0·079256	2·8801	0·854	0·147
4	185	16—16·5°	0·078363	2·8477	97·152	0·725	115·67	3·2255 3·2288	0·084580	3·0737	0·615	111·99	0·078444	2·8506	0·854	0·147
5	66	18—20°	0·078310	2·8458	97·154	1·443	32·359	0·9517 0·9519	0·013520	0·4913	1·223	30·645	0·078462	2·8513	0·834	0·166
6	73	17—20°	0·078466	2·8514	97·149	1·656	32·142	0·9552	0·011638	0·4229	1·404	30·315	0·078356	2·8474	0·835	0·165
														Mittel:	0·843	0·157

Tabelle 26. $^{9}/_{10}$-norm. Chlorwasserstoffsäure.

1	112	13·5—18°	0·087494	3·1795	96·820	2·353	116·98	3·6912 3·6964	0·082652	3·0036	1·994	111·99	0·087536	3·1811	0·848	0·152
2	106	15—19°	0·087630	3·1844	96·816	2·087	117·02	3·6900 3·6923	0·085052	3·0908	1·769	112·16	0·087573	3·1824	0·847	0·153
3	104	16—20°	0·087558	3·1819	96·818	1·683	32·033	1·0584 1·0566	0·014281	0·5190	1·4266	30·087	0·08746	3·1783	0·827	0·173
														Mittel:	0·841	0·159

Tabelle 27. $^{1}/_{10}$-norm. Chlorbaryumlösung.

			Ba	$BaCl_2$	Wasser			Cl	Ba	$BaCl_2$	$CdCl_2$	Wasser	Ba	$BaCl_2$	Ba	Cl
1	180	14—14·5°	0·6788	1·0300	98·97	0·311	135·57	0·5361	0·8386	1·2725	0·2636	134·03	0·6759	1·0256	0·409	0·592
2	198	17—18	0·6769	1·0270	98·973	0·343	114·26	0·4633	0·6776	1·0282	0·2907	112·94	0·6746	1·0236	0·436	0·566
3	„	„	„	„	„	„	134·31	0·5340	0·8142	1·2355	0·2907	132·78	0·6793	1·0308	0·431	0·571
4	167	15—18	0·6849	1·0393	98·961	0·471	135·64	0·5717	0·8059	1·2230	0·3992	134.17	0·6819	1·0348	0·410	0·590
														Mittel:	0·421	0·580

Nr.	Dauer des Versuches in Min.	Temperatur	Die Lösung enthielt vor der Elektrolyse in 100 Teilen			Im Voltameter abgeschiedenes Silber in Gramm	Die Lösung in der Umgebung der Anode nach der Elektrolyse						Die Flüssigkeit der neutralen Schichten enthielt in 100 Teilen		Überführungszahlen	
							wog	enthielt								
			Ba	$BaCl_2$	Wasser			Cl	Ba	$BaCl_2$	$CdCl_2$	Wasser	Ba	$BaCl_2$	Ba	Cl
Tabelle 28.																
$^1/_5$-norm. Chlorbaryumlösung.																
1	165	15°	1·3403	2·0367	97·96	0·501	116·52	0·9037	1·4294	2·1691	0·4257	113·92	1·3397	2·0329	0·406	0·593
2	158	15	1·3399	2·0332	97·97	0·377	138·00	1·0288	1·7491	2·6541	0·3196	135·03	1·3380	2·0303	0·409	0·592
														Mittel:	0·408	0·592
Tabelle 29.																
$^1/_2$-norm. Chlorbaryumlösung.																
								2·5590								
1	180	14—15°	3·2951	5·0002	95·000	1·044	138·72	2·5629	4·2869	6·5050	0·8849	131·33	3·3032	5·0123	0·405	0·595
2	120	14·5—16°	"	"	"	0·613	33·865	0·6970	0·9580	1·4538	0·5196	31·891	3·2888	4·9904	0·381	0·619
3	"	"	"	"	"	"	33·111	0·6827	0·9304	1·4118	0·5196	31·179	3·2889	4·9907	0·389	0·612
4	164	11—15°	3·3215	5·0402	94·960	1·028	118·80	2·2448	3·6855	5·5930	0·8714	112·34	3·3118	5·0255	0·374	0·627
5	"	"	"	"	"	"	140·33	2·6081	4·3880	6·6568	0·8714	132·80	3·3148	5·0299	0·394	0·606
														Mittel:	0·389	0·611
Tabelle 30.																
$^4/_5$-norm. Chlorbaryumlösung.																
1	149	12·5—15°	5·1270	7·7800	92·220	1·078	33·967	1·1133	1·4673	2·2265	0·9138	30·827	5·1138	7·7598	0·360	0·640
2	165	13—15°	"	"	"	1·244	34·682	1·1583	1·4489	2·1987	1·0545	31·429	5·1261	7·7786	0·378	0·622
3	176	16—18°	5·1277	7·7809	92·219	1·410	33·825	1·1618	1·3504	2·0491	1·1952	30·581	5·1221	7·7725	0·391	0·609
4	"	"	"	"	"	"	33·870	1·1641	1·3548	2·0559	1·1952	30·619	5·1320	7·7875	0·389	0·611
5	70	17—20°	5·1438	7·8053	92·195	0·938	34·123	1·0822	1·4961	2·2702	0·7951	31·058	5·1329	7·7888	0·398	0·602
														Mittel:	0·383	0·617

Nr.	Dauer des Versuches in Min.	Temperatur	Die Lösung enthielt vor der Elektrolyse in 100 Teilen			Im Voltameter abgeschiedenes Silber in Gramm	Die Lösung in der Umgebung der Anode nach der Elektrolyse					Die Flüssigkeit der neutralen Schichten enthielt in 100 Teilen		Überführungszahlen	
							wog	enthielt							
			Mg	$MgSO_4$	Wasser			Mg	$MgSO_4$	$CuSO_4$ [1]	Wasser	Mg	$MgSO_4$	Mg	SO_4
							Tabelle 31. Norm. Magnesiumsulfatlösung.								
1	130	10°	1·1491	5·7452	94·255	1·4002	142·37	1·5862 1·5885	7·937	1·0327	133·40	1·1454	5·7251	0·250	0·750
2	125	—	1·1632	5·8163	94 184	1·398	143·17	1·6171 1·6177	8·0879	1·0320	134·05	[2]	[2]	0·247	0·753
3	119	11—15·5°	1·1632	5·8158	94·184	1·9405	115·02	1·2691	6·3457	1·4324	107·24	1·1611	5·8053	0·256	0·744
													Mittel:	0·251	0·749
							Tabelle 32. 4/3-norm. Magnesiumsulfatlösung.								
1	115	10—13°	1·5421	7·6182	92·382	1·6100	141·335	2·1187	10·4668	1·1895	129·678	1·5398	7·6068	0·253	0·747

Nr.	Dauer des Versuches in Min.	Temperatur	Die Lösung enthielt vor der Elektrolyse in 100 Teilen			Im Voltameter abgeschiedenes Silber in Gramm	Die Lösung in der Umgebung der Anode nach der Elektrolyse					Die Flüssigkeit der neutralen Schichten enthielt in 100 Teilen		Überführungszahlen	
							wog	enthielt							
			Cu	$CuSO_4$	Wasser			Cu	$CuSO_4$	Von d. Anode in Lösung gegangen Cu	Wasser	Cu	$CuSO_4$	Cu	SO_4
							Tabelle 33. Norm. Kupfersulfatlösung.								
1	125	8·5—9°	2·9300	7·3598	92·640	0·5295	110·26	3·3302	8·3651	0·1556	101·89	2·9265	7·3507	0·308	0·692
2	119	—	„	„	„	0·4935	121·99	3·6690	9·2162	0·1448	112·77	2·9325	7·3658	0·295	0·705
3	97	6—11°	2·9638	7·4445	92·556	1·7265	117·65	3·8119	9·5748	0·5072	108·074	2·9673	7.4532	0·308	0·692
													Mittel:	0·304	0·696
							Tabelle 34. 2/3-norm. Kupfersulfatlösung.								
1	180	8·5—15°	2·0181	5·0691	94·931	1·772	139·306	3·1460	7·9022	0·5206	131·404	2·0194	5·0724	0·323	0·677
2	160	11—15°	2·0095	5·0473	94·953	1·548	137·742	3·0664	7·7022	0·4548	130·040	2·0131	5·0565	0·309	0·691
													Mittel:	0·316	0·684

[1]) Die Anode bestand bei diesen Versuchen aus Kupfer.

[2]) Analyse verunglückt. Mit H_2S minimale Spuren von Kupfer nachweisbar.

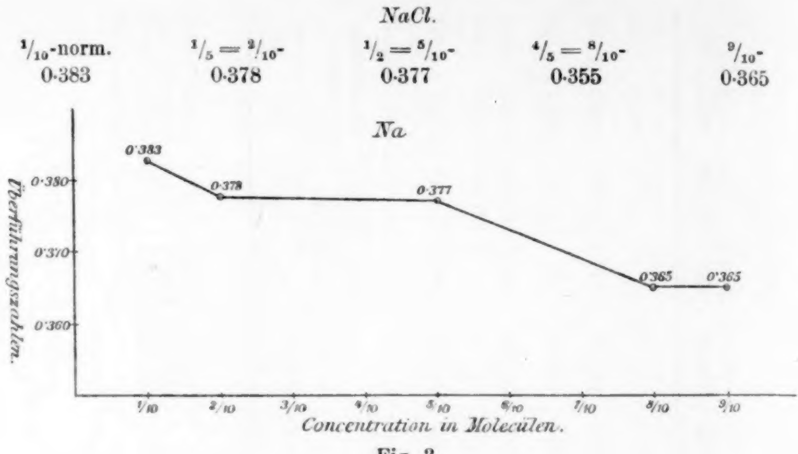


Fig. 3.

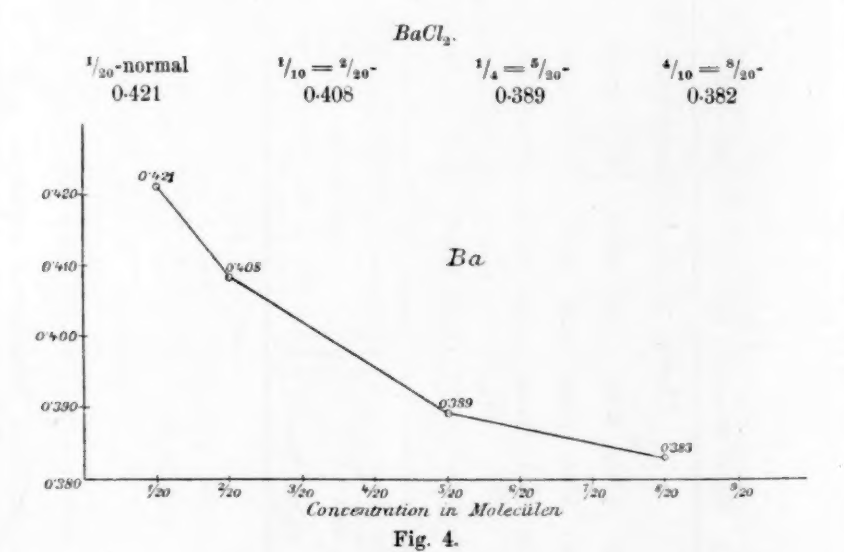


Fig. 4.

Die nebenstehende Tabelle 35 zeigt eine Zusammenstellung der von Kohlrausch[1]) gesammelten Werte der Überführungszahlen der Anionen mit den Mittelwerten der gefundenen.

Für SO_4 in $CuSO_4$ führt Kohlrausch an 0·70 für normale Lösung und 0·68 für $^7/_{10}$ normale, während gefunden wurde 0·696 für normal und 0·684 für $^2/_3$ normal.

---

[1]) Wied. Ann. **50**, 387.

Tabelle 35.

	0·1-	0·2-	0·3-	0·4-	0·5-	0·6-	0·7-	0·8-	0·9-	1·0-norm.
NaCl gef.	0·617	0·622	—	—	0·623	—	—	0·635	0·635	
Kohlrausch	0·63	0·63	—	—	—	—	0·63	—	—	
HCl gef.	0·167	0·164	—	—	0·167	—	—	0·157	0·159	
Kohlrausch	0·21	0·17	0·16	—	—	—	0·17	—	—	
$BaCl_2$ gef.	0·579	0·592	—	—	0·611	—	—	0·617	—	—
Kohlrausch	0·61	0·58	—	—	—	—	—	—	—	0·64

Unter Benützung der so gefundenen Überführungszahlen erhält man aus den Daten der Tabellen 1 bis 12 die folgenden Werte für die primär ausgeschiedenen Kationenmengen.

Tabelle 36.

Nr. des Versuches	Weggeführt		Abgeschieden		Daraus berechnete Silbermenge	Gefunden *Ag*	Diff.	Differenz in % des gefundenen *Ag*
	Na	*H*	*Na*	*H*				
			Mischung von 1 *NaCl* mit 9 *HCl*.					
1	0·0059	0·01952	0·0154	0·0232	2·5682	2·621	— 0·0528	— 2 %
2	0·00593	0·017445	0·0155	0·02074	2·3042	2·3475	— 0·0433	— 1·8
3	0·0056	0·01398	0·0149	0·01662	1·8576	1·897	— 0·0394	— 2·1
			Mischung von 1 *NaCl* mit 4 *HCl*.					
1	0·0100	0·01592	0·02646	0·01889	2·1562	2·195	— 0·0388	— 1·8%
2	0·0093	0·011176	0·0246	0·01326	1·5417	1·559	— 0·0173	— 1·1
3	0·0096	0·013562	0·0254	0·01609	1·8500	1·820	+ 0·030	+ 1·7
			Mischung von 1 *NaCl* mit 1 *HCl*.					
1	0·0155	0·008325	0·0411	0·00999	1·2671	1·3259	— 0·0588	— 4·4%
2	0·0190	0·007707	0·0505	0·00925	1·2314	1·2135	+ 0·0179	+ 1·5
3	0·0315	0·011511	0·0836	0·01382	1·8779	1·867	+ 0·0109	+ 0·6
			Mischung von 4 *NaCl* mit 1 *HCl*.					
1	0·0459	0·003903	0·1257	0·00467	1·0902	1·121	— 0·0308	— 2·8%
2	0·0807	0·005994	0·2211	0·007170	1·8052	1·743	+ 0·0622	+ 3·6
3	0·0815	0·006769	0·2233	0·008097	1·9153	} 1·845	+ 0·0703	+ 3·8
4	0·0791	0·006687	0·2167	0·007999	1·8739		+ 0·0289	+ 1·6
			Mischung von 9 *NaCl* mit 1 *HCl*.					
1	0·0830	0·00360	0·2274	0·004321	1·5281	1·545	— 0·0169	— 1·2%
2	0·0787	0·003839	0·2156	0·00461	1·5062	1·545	— 0·0388	— 2·5
			Mischung von 1 Volumen $^1/_5$ *NaCl* mit 1 Volumen $^1/_5$ *HCl*.					
1	0·0109	0·0043775	0·0285	0·005255	0·6987	0·716	— 0·0173	— 2·4%
2	0·0264	0·007937	0·0690	0·009525	1·3478	1·360	— 0·0122	— 0·9
3	0·0294	0·009075	0·0768	0·01089	1·5291	1·561	— 0·0319	— 2

Tabelle 37.

Nr. des Versuches	Weggeführt Ba	Weggeführt H	Abgeschieden Ba	Abgeschieden H	Daraus berechnete Silbermenge	Gefunden Ag	Diff.	Differenz in % des gefundenen Ag
	Mischung von 1 $BaCl_2$ mit 4 HCl.							
1	0·0332	0·018654	0·0814	0·02213	2·5093	2·562	— 0·0527	— 2 %
2	0·0431	0·018622	0·1056	0·02209	2·5432	2·562	— 0·0188	— 0·7
3	0·0060	0·007039	0·0147	0·00835	0·9216	0·938	— 0·0164	— 1·7
	Mischung von 1 $BaCl_2$ mit 1 HCl.							
1	0·0926	0·012722	0·238	0·01527	2·0179	2·075	— 0·0571	— 2·7%
2	0·0632	0·009814	0·1625	0·01178	1·5235	1·591	— 0·0675	— 4·2
2	0·0534	0·008709	0·1373	0·010455	1·3412	1·405	— 0·0638	— 4·5
4	0·0588	0·008587	0·1512	0·01031	1·3476	1·405	— 0·0574	— 4·1
	Mischung von 2 $BaCl_2$ mit 1 HCl[1].							
1	0·1656	0·012574	0·4292	0·01504	2·2943	2·287	+ 0·0073	+ 0·3%
2	0·1401	0·011237	0·3630	0·01344	2·0179	2·009	+ 0·0089	+ 0·5
3	0·1410	0·011077	0·3653	0·01325	2·0011	2·009	— 0·0079	— 0·4
	Mischung von 1 Volumen $^1/_5$ $BaCl_2$ mit 1 Volumen $^1/_5$ HCl.							
1	0·0724	0·008122	0·1716	0·009750	1·3193	1·320	— 0·0007	—0·05%
2	0·0640	0·008209	0·1517	0·009855	1·2993	1·320	— 0·0207	—1·6
3	0·0156	0·003102	0·0370	0·00372	0·4585	0·470	— 0·0125	—2·6

Tabelle 38.

Nr. des Versuches	Weggeführt Mg	Weggeführt Cu	Abgeschieden Mg	Abgeschieden Cu	Daraus berechnete Silbermenge	Gefunden Ag	Diff.	Differenz in % des gefundenen Ag
	Mischung von 1 $MgSO_4$ mit 1 $CuSO_4$.							
1	0·0422	0·1114	0·1688	0.3689	2·7707	3·0665	— 0·2958	— 10%
	Mischung von 2 $MgSO_4$ mit 1 $CuSO_4$.							
2	0·0721	0·0900	0·2931	0·2778	3·5406	2·9655	+ 0·5781	+ 19%
2	0·0523	0·0821	0·2179	0·2566	2·8027	2·8570	— 0·0543	—1·9%

Wie man sieht, ist die Übereinstimmung zwischen den gefundenen und den berechneten Silbermengen gut, teilweise sogar sehr gut, mit Ausnahme zweier Versuche mit Magnesium- und Kupfersulfatlösungen. Der Grund der grossen Differenzen in diesem Falle dürfte wohl darin

[1] Die für dieses Mischungsverhältnis notwendige Überführungszahl für *Ba* in $^2/_3$-normaler $BaCl_2$-Lösung wurde aus der graphischen Darstellung entnommen.

gelegen sein, dass die Analysen den erforderlichen hohen Ansprüchen an die Genauigkeit nicht ganz genügen.

Es ergiebt sich also, dass die Annahme der Unveränderlichkeit der Überführungszahlen in Gemischen bis zu mässigen Konzentrationen der Lösungen begründet ist, und dass daher Schraders Formel für die Verteilung des Stromes auf die beiden Elektrolyte, wenn man überhaupt aus den Vorgängen an den Elektroden auf die Stromverteilung im Innern der Flüssigkeit schliessen zu können glaubt, für viel höhere Konzentrationen gilt, als Schrader angenommen hat, ein Resultat, das für technische Anwendungen nicht unwichtig sein dürfte.

Innsbruck,
Chemisches Universitätslaboratorium,
25. November 1897.

Ueber die stufenweise Dissociation zweibasischer organischer Säuren. I.

Von

W. A. Smith.

(Mit 2 Figuren im Text.)

Einleitung.

Die aus dem Dissociationsgrade $\left(m = \frac{\mu_v}{\mu_\infty}\right)$ durch die Ostwaldsche Dissociationsformel oder Verdünnungsregel $\left(k = \frac{m^2}{(1-m)v}\right)$ berechneten Dissociationskonstanten oder Affinitätsgrössen (k) haben sich bekanntlich als ein vorzügliches Mittel erwiesen, uns Anhaltspunkte über die Beziehung der verschiedenen Säuren zu einander und über ihre Zusammensetzung und Konstitution zu geben.

Sind die zweibasischen Säuren schwach, d. h. sind ihre Dissociationskonstanten klein, so verhalten sich diese Säuren ganz wie einbasische; die Dissociation erfolgt nur nach dem Schema $H_2R = H^\cdot + HR'$. Erst bei stärkeren Säuren[2]) lässt sich, gewöhnlich nachdem die Dissociation des ersten H-Atoms 50% überschritten hat, auch eine teilweise Abspaltung des zweiten H-Atoms erkennen, und wir haben dann in der Lösung die Molekeln H_2R, $H^\cdot$, HR' und R'', welche miteinander ein ziemlich verwickeltes Gleichgewicht bilden. Die Beteiligung des zweiten H-Atoms ersieht man bekanntlich aus dem Ansteigen der Dissociationskonstanten (k), indem sich die Säuren jetzt nicht mehr der Dissociationsformel für einbasische Säuren fügen.

Die folgenden Untersuchungen betreffen nun hauptsächlich die Abspaltung des zweiten H-Atoms oder die Affinitätsgrössen der sauren Salze. Eine auch nur annähernd genaue Bestimmung derselben mit

---

[1]) Siehe nächstes Heft Seite 193ff.

[2]) Wie aus den folgenden Seiten zu ersehen ist, kann dies nur bei denjenigen stärkeren Säuren stattfinden, bei denen die Karboxylgruppen ziemlich weit voneinander entfernt sind.

Hilfe der Methode der elektrischen Leitfähigkeit, wie sie so vorzüglich bei Säuren anwendbar ist, lässt sich infolge der Teilnahme der verschiedenen Ionen an der Gesamtfähigkeit nicht erzielen. Es müssen deshalb spezifische Methoden angewandt werden, welche die Konzentration allein der H-Ionen zu messen gestatten. Diese Methoden sollen eingangs des 1. Teiles dieser Abhandlung besprochen werden.

Der Zweck dieser Untersuchung ist, durch Messung der H-Dissociation der sauren Na-Salze verschiedener organischer Säuren von bekannter Konstitution und Konfiguration Gesetzmässigkeiten zwischen den Affinitätsgrössen der freien Säuren selbst und denen ihrer sauren Salze aufzustellen. Hauptsächlich soll den so überaus interessanten und in vielen Fällen noch unaufgeklärten Beziehungen der geometrisch isomeren Säuren zu einander besonderes Interesse gewidmet werden.

Die H-Dissociation der sauren Salze von 15 organischen Säuren ist bereits von Trevor[1]) gemessen worden. Die äusserst geringe Dissociation dieser sauren Salze ist sehr auffallend, ist jedoch aus theoretischen Gründen, wie Ostwald[2]) gezeigt hat, vorauszusehen. Er sagt:

„Im Falle der zweibasischen Säuren wirkt bei den Karbonsäuren das eine Karboxyl zunächst negativ machend und begünstigt am anderen die Ionenbildung, und zwar geschieht dies um so kräftiger, je näher sich die beiden Karboxyle stehen. Denken wir uns die erste Stufe der Dissociation, die Spaltung des Komplexes H_2R in $H^{\cdot}$ und HR' erreicht, so wird die zweite Stufe, die Spaltung des Komplexes HR' in $H^{\cdot}$ und R'' im allgemeinen viel schwerer erfolgen als die der ersten Stufe, da das bereits negativ geladene Gebilde HR' noch eine zweite negative Ladung von gleichem Betrage auf sich nehmen muss, während doch die negativen Ladungen sich abstossen. — Zweitens wird es aber von der gegenseitigen Entfernung der beiden Ladungen abhängen, wie leicht die zweite Spaltung erfolgt: „Je näher am zweiwertigen Ion sich die Ladungen liegen, um so geringere Tendenz wird somit das zweite H-Atom haben, sich abzuspalten, und umgekehrt."

Als Beispiel führt Ostwald seine Messung der Fumar- und Maleïnsäure an, und das Verhalten dieser Säuren rechtfertigt seine

[1]) Diese Zeitschr. 10, 321 (1892).
[2]) Diese Zeitschr. 9, 553 (1892).

Hypothese vollkommen. Für die Säuren gelten nach van't Hoff folgende Konstitutionsformeln:

Maleïnsäure[1]), $H{-}C{-}COOH$ ‖ $H{-}C{-}COOH$

v	μ	$100m$	$100k$
32	168	47·0	1·30
64	205	57·4	1·21
128	245	68·5	1·16
256	282	78·8	1·14
512	312	87·1	1·15
1024	331	92·8	1·17
2048	350	98·2	—

$\mu_\infty = 357$ $K = 1·17$

Fumarsäure[1]), $H{-}C{-}COOH$ ‖ $HOOC{-}C{-}H$

32	56·4	15·8	0.093
64	77·4	21·7	0·094
128	104·5	29·3	0·095
256	139·0	39·0	0·097
512	179·5	50·3	0·099
1024	228·0	63·9	0·110
2048	280·2	78·5	0·140

$\mu_\infty = 357$ $K = 0·093$

Infolge der grösseren Nähe der Karboxyle muss die Maleïnsäure stärker sein als die isomere Fumarsäure. Dies ist auch der Fall; die Konstanten K verhalten sich wie 12 zu 1. Weiterhin erfordert der vorstehende Ostwaldsche Satz, dass das zweite H-Atom um so geringere Tendenz, sich abzuspalten, zeigen wird, je näher sich die beiden Ladungen liegen; und umgekehrt, dass die Dissociation des zweiten H-Atoms um so leichter erfolgen wird, je entfernter die beiden Karboxylgruppen sind. Auch diese Forderung ist an unserem Beispiel erfüllt, denn das Konstantbleiben der Dissociationskonstanten k der Maleïnsäure lässt erkennen, dass die Reaktionsgleichung nach dem Schema $H_2R = H^\cdot + HR'$ bis zu hohen Verdünnungen bestehen bleibt; sogar bei einer primären Dissociation von 90 % bemerkt man noch keine Abspaltung des zweiten H-Atoms. Dagegen zeigen die Konstanten der Fumarsäure schon von 50 %iger Dissociation an eine deutliche Mitwirkung des

[1]) Ostwald, Diese Zeitschr. 3, 380 (1889).

zweiten H-Atoms. Bei den Homologen Citrakon- und Mesakonsäure wiederholen sich diese Beziehungen.

Am deutlichsten sieht man den Unterschied der Abspaltung des zweiten H-Atoms bei den sauren Salzen dieser Säuren. Da man bei den angewandten Verdünnungen annehmen kann, dass das Metall vollkommen abdissociiert ist, so enthält die erste Karboxylgruppe das Maximum der negativen Ladung und ist so im stande, in vollem Masse den Einfluss ihrer Ladung auf die Dissociation des zweiten H-Atoms geltend zu machen.

Die H-Dissociation der sauren Salze dieser Säuren ist zuerst von Trevor[1]) durch die Zuckerinversion bei 100° gemessen worden, wobei sich die schon erwähnte theoretische Vermutung Ostwalds experimentell bestätigt hat. Aus demselben stereochemischen Grunde, weshalb die Maleïnsäure stärker ist als die Fumarsäure, zeigen deren saure Salze im umgekehrten Sinne verschieden starke H-Ionen-Abspaltung:

$$\begin{array}{l} H-C-COO' - Na^{\cdot} \\ \quad\; \| \\ H-C-COOH \\ \qquad K = 1{\cdot}17 \end{array} \qquad\qquad \begin{array}{l} \qquad\; H-C-COO' - Na^{\cdot} \\ \qquad\qquad\; \| \\ HOOC-C-H \\ \qquad\quad K = 0{\cdot}093 \end{array}$$

v	$100\,m$[2]) des sauren Salzes.	v	$100\,m$ des s. S.
64	0·39	64	0·85

Bei den Säuren der Oxalsäurereihe fand Trevor[3]), dass sich die sauren Eigenschaften (100 m, Dissociation in Prozenten) der sauren Salze zu derselben Reihenfolge ordnen wie die Stärken (k) der freien Säuren, d. h. zu der natürlichen Reihe der Homologen. Diese Thatsache scheint auf den ersten Blick ein Widerspruch zur Hypothese Ostwalds zu sein, nach welcher, wie schon erörtert, die Stärke des zweiten H-Atoms wegen der zunehmenden Entfernung der Karboxyle in der Homologenreihe zunehmen sollte, wie die Stärke des ersten H-Atoms abnimmt.

Das Verdienst, diesen scheinbaren Widerspruch aufgeklärt zu haben, gebührt Arthur A. Noyes[4]); auch giebt letzterer in seiner Abhandlung eine nicht minder wichtige Erklärung für die von Trevor gefundene Thatsache, dass die H-Dissociation der sauren Salze schwacher organischer Säuren dem Volum selbst proportional zunimmt[5]), d. h.

[1]) l. c. 342. Vergl. auch Seite 239 dieser Abhandlung.

[2]) $100\,m$ ist gleich der H-Dissociation in $^0/_0$, siehe Seite 218 dieser Abhandl.

[3]) l. c. 348. Vergl. auch Seite 219 ff. dieser Abhandlung.

[4]) Diese Zeitschr. **11**, 495 (1893).

[5]) Während bei den schwachen freien Säuren selbst die Dissociation bekanntlich nahezu der Quadratwurzel aus dem Volum proportional ist. Vgl. S. 257

dass die Menge der H-Ionen in der Lösung des sauren Salzes von der Menge des sauren Salzes unabhängig ist.

Die ausführliche Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf diesen komplizierten Fall muss in dem Noyesschen Aufsatz nachgesehen werden. Ich gebe hier nur die Schlussresultate. Durch Verbindung verschiedener Gleichgewichtsformeln gelangte Noyes zu der folgenden Gleichung[1]:

$$s = \frac{(k + a + H)H^2}{k(a - H)} \text{ [2]}, \qquad (1)$$

worin

k die Ostwaldsche Dissociationskonstante der freien Säure
$(k . H_2R = H^{\cdot} + HR')$,

s die Dissociationskonstante des zweiten H-Atoms, also des Komplexes HR'
$(s . HR' = H^{\cdot} + R'')$,

a die molekulare Konzentration des sauren Salzes $\left(= \frac{1}{v}\right)$, und

H die Menge der H-Ionen

bedeutet.

Da nach Trevors Versuchen das Verhältnis[3] der Menge der H-Ionen (H) zu der Gesamtmenge des sauren Salzes $\left(a = \frac{1}{v}\right)$ sehr klein ist — in den meisten Fällen weniger als 1%, so kann Formel (1) ohne merklichen Fehler vereinfacht werden zu:

$$s = \frac{(k + a)H^2}{a \cdot k} \text{ [4]} \qquad (2)$$

Setzt man endlich $\frac{H}{a} = m$, dem Dissociationsgrade, so erhält man:

$$s = \frac{(k + a) . a . m^2}{k} \text{ [5]} \qquad (3)$$

Aus dieser Gleichung ersieht man folgendes: Ist die Säure so schwach, dass ihre Dissociationskonstante (k) im Vergleich mit der Konzentration (a) des sauren Salzes vernachlässigt werden kann, so

---

[1] In der Noyesschen Abhandlung ist dies Formel (7).

[2] Ich habe die alte Bezeichnung „m" für den Dissociationsgrad beibehalten (bei Noyes „d"). Da „c" in meiner Abhandlung die Inversionskonstante bedeutet, habe ich für die Dissociationskonstante des zweiten H-Atoms den Buchstaben „s" benutzt (bei Noyes „c"). Die Konzentration ist bei Noyes mit „m" bezeichnet, in dieser Abhandlung mit „a" (siehe auf Seite 217 ff. die Bedeutung sämtlicher in dieser Abhandlung vorkommenden Symbole).

[3] Dieses Verhältnis ist der H-Dissociationsgrad „m" des sauren Salzes.

[4] Noyes' Formel (8). [5] Noyes' Formel (9).

geht Formel (2) über in

$$H = \text{konstans}$$

und Formel (3) in $$a \, . \, m = \text{konstans}.$$

Dies bedeutet aber nichts anderes, als dass die Menge der H-Ionen von der Konzentration des sauren Salzes unabhängig ist, oder mit anderen Worten: die Dissociation des sauren Salzes nimmt proportional mit der Verdünnung zu.

Diese von Trevor experimentell gefundene Thatsache ist also, wie Noyes gezeigt hat, theoretisch vollkommen begründet; es ist sehr interessant, dass sich auch dieser komplizierte Fall dem Massenwirkungsgesetze fügt.

Nun zu dem zuerst erwähnten Punkte, dem scheinbaren Widerspruch[1]) zur Hypothese Ostwalds. Noyes zeigt, dass beim Vergleich des Dissociationsgrades ($100\,m$) des sauren Salzes mit der Dissociationskonstanten (k) der freien Säure nur die Menge der H=Ionen betrachtet worden ist. Während nun bei der freien Säure die beiden Ionen ($H^{\cdot}$ und HR') notwendig in gleicher Menge entstehen müssen, ist dies bei den sauren Salzen nicht der Fall, sondern das Säureanion (R'') entsteht immer in grösserer Menge, und zwar in um so grösserer Menge, je schwächer die Säure ist (vergl. Noyes' Formel (3)). Aus der Formel (2) dieser Abhandlung ersieht man, dass die Menge der H-Ionen nicht allein von der Dissociationskonstanten s des Säureions HR' abhängt, sondern auch von der Dissociationskonstanten (k) der freien Säure.

Noyes hat in seiner Abhandlung aus Trevors Versuchen die wahren Dissociationskonstanten (s) der sauren Salze berechnet (mit Hilfe seiner Formel (9)). Vergleicht man die so erhaltenen Dissociationskonstanten (s) mit k der freien Säuren, so sieht man die Forderung des Ostwaldschen Satzes erfüllt. Nur die beiden extremen Glieder der Homologenreihe, die Oxal- und die Korksäure[2]), bilden Ausnahmen.

Dass bei den Säurepaaren: Maleïn- und Fumarsäure, Citracon- und Mesakonsäure schon durch Vergleichen der prozentischen Dissociation ($100\,m$) mit der Dissociationskonstanten (k) der freien Säure der Ostwaldsche Satz gerechtfertigt wird, liegt nur an dem grossen Unterschiede der Dissociation dieser beiden sauren Salze. Vergleicht man

[1]) Siehe oben Seite 147.

[2]) Vergl. Seite 221 dieser Abhandlung, wo gezeigt wird, dass die Korksäure keine Ausnahme macht.

auch hier die wahren Dissociationskonstanten (s) mit k der Säuren, so tritt die Richtigkeit der Hypothese noch viel deutlicher hervor[1]).

Aus den Trevorschen Zahlen für Malon-, Äthylmalon- und Dimethylmalonsäure berechnete Noyes, dass die Verhältnisse hier, in Bezug auf die soeben betrachteten, gerade umgekehrt sind, denn eine grössere Dissociationskonstante k der freien Säure entspricht einer grösseren Konstanten s ihres sauren Salzes. Dasselbe wiederholt sich beim Vergleich der Maleïnsäure mit der Citrakon- (Methylmaleïn-)säure und der Fumarsäure mit der Mesakon- (Methylfumar-) -säure.

Auf Grund dieser experimentellen Ergebnisse stellt Noyes zwei Sätze als Korollarien zu Ostwalds Hypothese auf. Zur Übersicht gebe ich auch letztere wieder:

„Je näher sich am zweiwertigen Ion die Ladungen liegen, um so schwerer wird sich dieses bilden, um so geringere Tendenz wird somit das zweite H-Atom haben, sich abzuspalten, und umgekehrt" (Ostwald).

„Die Dissociationskonstante einer zweibasischen Säure ist um so grösser, und die Dissociationskonstante ihres sauren Salzes ist um so kleiner, je näher die zwei Karboxyle aneinander sind" (Noyes).

Wie ersichtlich, ist der Sinn dieses Satzes vollkommen identisch mit dem vorhergehenden, der Ostwaldschen Hypothese. Letztere konnte, wie dies von Noyes geschehen ist, indessen erst spezieller ausgesprochen werden, nachdem der Begriff der Dissociationskonstanten des zweiten H-Atoms von ihm eingeführt worden war.

Der zweite Satz von Noyes, der sich wohl besonders auf die oben erwähnten Trevorschen Resultate der Malonsäuren gründet, lautet:

„Die Einführung neuer Gruppen in eine zweibasische Säure beeinflusst die Dissociationskonstante der Säure und ihres sauren Salzes in dem gleichen Sinne" (Noyes).

Im speziellen Teile dieser Arbeit soll gezeigt werden auf Grund eines ziemlich umfangreichen Versuchsmaterials, ob und in welchem Masse sich diese Sätze bestätigen, und welche neuen Gesichtspunkte über die Wirkung der Substituenten auf die Dissociation des ersten und zweiten H-Atoms aufzustellen sind.

---

[1]) Noyes, l. c. 499. Siehe auch diese Abhandl. Seite 242 und 243.

I. Allgemeiner Teil.

1. Über Methoden zur Bestimmung von Wasserstoffionen.

Von Methoden, welche gestatten, minimale Mengen von Wasserstoffionen auch bei Gegenwart anderer Ionen zu bestimmen, sind für meinen Zweck nur zwei in Betracht gekommen. In erster Linie ist da eine Arbeit von Trevor[1]) zu nennen: „Über die Messung kleiner Dissociationsgrade durch die Zuckerinversion bei 100°", und zweitens eine von Tower[2]) ausgearbeitete Methode der Bestimmung der *H*-Ionen mittels Mangansuperoxydelektroden. Nach eingehender Prüfung der letzteren Arbeit, über deren Ergebnis ich vor einem Jahre berichtete[3]), musste ich die Methode wegen Ungenauigkeit derselben verlassen; obgleich die von Tower angegebene, aber den Thatsachen nicht entsprechende theoretische Formel von mir durch eine empirische ersetzt wurde, liessen sich auf diese Weise, wenn auch erheblich bessere als mit der ursprünglichen Formel, so doch nur annähernd richtige Werte erzielen. Da aber auch die Zuckerinversionsmethode bei 100° einige Unsicherheiten mit sich führt, war es sehr wünschenswert, eine zweite Methode für Kontrollbestimmungen zu haben. Ich versuchte deshalb die *H*-Ionenkonzentration mittels Wasserstoffelektroden zu messen, ähnlich wie dies schon an einigen anorganischen Säuren von Neumann[4]) ausgeführt wurde. Durch zweckmässige Anordnung habe ich denn auch die immerhin schwierige Aufgabe, kleine Mengen von *H*-Ionen auf diesem Wege zu bestimmen, lösen können. Die Messungen der Dissociationsgrade von mehreren schwachen organischen Säuren mit *H*-Elektroden zeigten eine genügende Übereinstimmung mit den Zahlen, welche durch die elektrische Leitfähigkeitsmessung erhalten worden waren. An einigen Säuren traten jedoch unerwartete, aber jetzt wohl erklärliche Komplikationen[5]) auf, weshalb ich von einer Verwertung dieser Methode

[1]) Diese Zeitschr. **10**, 321 (1892).

[2]) Diese Zeitschr. **18**, 17 (1895).

[3]) W. A. Smith, Diese Zeitschrift **21**, 93 (1896).

[4]) Diese Zeitschr. **14**, 193 (1894).

[5]) Diese Komplikation besteht darin, dass die ungesättigten Karbonsäuren durch den in den palladinierten Platinelektroden okkludierten Wasserstoff reduziert werden. Diese Reduktion beobachtete ich zuerst an der Fumar- und Maleïnsäure. Wie sich aus speziellen Versuchen ergab, werden auch gesättigte Karbonsäuren, wenn auch erheblich langsamer als die ungesättigten, auf diese Weise reduziert. Aus den bisher hierüber angestellten Untersuchungen (Dezember 1896) glaube ich annehmen zu dürfen, dass die Fumar- und Maleïnsäure sowohl,

für meine jetzigen Zwecke absehen musste. Die Resultate dieser Untersuchungen, welche aber trotzdem von einigem Interesse sein dürften, werde ich später veröffentlichen.

Somit blieb mir nur die Methode der Zuckerinversion übrig, welche ich auch ausschliesslich verwendet habe.

2. Die Methode der Zuckerinversion.

Die Methode der Zuckerinversion beruht bekanntlich auf der Thatsache, dass Rohrzucker in wässeriger Lösung bei Gegenwart von Säuren, d. h. von Wasserstoffionen, unter Addition von Wasser in Lävulose und Dextrose gespalten wird, nach der Gleichung:

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = 2\,C_6H_{12}O_6.$$

Indem der Rohrzucker die Ebene des polarisierten Lichtes nach rechts, der Invertzucker dagegen nach links dreht, kann man den Verlauf der Inversion bequem verfolgen. Das Guldberg-Waagesche Massenwirkungsgesetz lehrt, dass die Geschwindigkeit der Inversion in jedem Augenblicke sowohl der Konzentration der H-Ionen, als auch der zur Zeit t vorhandenen Rohrzuckermenge proportional ist. Folgende Gleichung [1] bringt diese Beziehungen zum Ausdruck:

$$\frac{dx}{dt} = c.a.(b - x), \tag{1}$$

worin a die Konzentration der Säure $\left(\frac{1}{v}\right)$, b die gesamte Rohrzuckermenge zu Anfang ($t = 0$), dx die in der Zeit dt invertierte Zuckermenge und c eine Konstante ist, welche die Geschwindigkeit der Inversion ausdrückt. Durch Integration obiger Formel, unter Berücksichtigung, dass t und x gleichzeitig null sind, ergiebt sich:

$$-\log(b - x) = c.a.t - \log b$$

oder:

$$\frac{\log b - \log(b - x)}{a.t} = c. \tag{2}$$

Die Konstante c ist die charakteristische Inversionskonstante, deren Grösse nur abhängig ist von dem Dissociationsgrade der Säure, und

als auch die Bernsteinsäure durch den durch Platin oder Palladium vermittelten Wasserstoff zu Essigsäure reduziert (gespalten) wird. Weiteres über diese interessante Reaktion hoffe ich in nächster Zeit mitteilen zu können.

[1]) Wilhelmy, Pogg. Ann. **81**, 413 (1850); Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften, Nr. 29; Ostwald, Journ. f. prakt. Chemie (2) **29**, 3 (1884), hier erste Anwendung der Zuckerinversion für die Bestimmung der Affinitätsgrössen von Säuren.

durch deren Bestimmung wir daher ein Mass für die Konzentration der H-Ionen haben. Die Messung dieser Konstanten bildet also die Basis dieser Arbeit. Zur Formel sei hier gleich erwähnt, dass Briggssche Logarithmen angewendet wurden.

Wegen der geringen Dissociation der sauren Salze kam für mich nur die Methode der Zuckerinversion bei 100° in Betracht, wie sie zuerst von Trevor[1]) angewendet wurde. Der Grund des Arbeitens bei 100° liegt darin, dass die Reaktionsgeschwindigkeit der Rohrzuckerinversion mit der Temperatur sehr schnell zunimmt — die Reaktion ist bei 100° etwa 4000mal so schnell als bei 25° —, so dass bei Anwendung von 100° sehr geringe Mengen von Wasserstoffionen gemessen werden können.

Der Rohrzuckergehalt der Lösungen vor und nach der Inversion wurde bei 25° mittels eines Laurentschen Halbschattenapparates festgestellt. Das Beobachtungsrohr fasste ca. 10 ccm; da ich für jeden Versuch 20 ccm Reaktionsgemisch besass, hatte ich noch genügend für ein mehrmaliges Ausspülen des Rohres übrig. Die gesamte Rohrzuckermenge b in obiger Gleichung kann genügend genau berechnet werden[2]) nach der Regel, dass für jede 100° Rechtsdrehung vor der Inversion $44{\cdot}16 - 0{\cdot}506 \,.\, t^0$ Linksdrehung nach vollendeter Inversion auftreten, wobei t die Temperatur ist. Bei $t = 25^0$ haben wir also für 100° Rechtsdrehung eine entsprechende Linksdrehung von 31·51°, und bei $t = 20^0$ eine Linksdrehung von 34·04°. Zeigt z. B. eine Zuckerlösung vor der Inversion bei $t = 25^0$ die Rechtsdrehung 7·82°, so beträgt die entsprechende Linksdrehung $(100 : R = 31{\cdot}51 : L)$ $L = 2{\cdot}46^0$, woraus $b = 7{\cdot}82 + 2{\cdot}46 = 10{\cdot}28^0$ folgt.

Die experimentelle Methode ist von Trevor eingehend beschrieben worden; ich beschränke mich daher auf das Notwendigste.

Die Inversion wird im Dampfbade bei 100° ausgeführt und die Drehung des Reaktionsgemisches dann bei 25° gemessen. Die die Flüssigkeiten enthaltenden Probierröhrchen waren aus Kaliglas angefertigt und, um die Wärmekapazität zu verringern, möglichst dünn. Sie wurden mit gut passenden Gummistopfen[3]), die mit ca. 12 cm langen Glaskapillaren versehen waren, verschlossen. Auf die Röhrchen ist grosse Sorgfalt zu verwenden; sie wurden anfangs längere Zeit, und später noch nach jedem Versuche mehrere Minuten, ausgedämpft; jedoch erst

---

[1]) loc. cit.

[2]) Vergl. S. 160 dieser Abhandlung (Fussnote).

[3]) Die Gummistopfen wurden nach jedem Versuch ausgekocht und mit reinem Wasser abgespült.

nach längerem Gebrauch scheint sich das Glas nicht mehr in merkbarer Weise aufzulösen. Von der neutralisierenden Wirkung der neuen Gläser, obgleich sie anscheinend genügend ausgedämpft waren, habe ich mich verschiedentlich durch gleichzeitigen Gebrauch alter und neuer Gläser überzeugen können. Dass dagegen bei guten Gläsern keine neutralisierende Wirkung zu erkennen ist, zeigt Tabelle 2, Seite 158. Die Konstanten einer $^1/_{64}$ molekularen Lösung des sauren Salzes der Bernsteinsäure sind nach 18stündiger Erhitzung im Dampfbade dieselben, wie nach zweistündiger.

Das Wasser im Dampfbade wurde durch eine grosse Mariottesche Flasche auf konstantem Niveau gehalten. Ein im Dampfbade angebrachtes Thermometer gab mir Aufschluss über die Temperatur.

In jedes Probierröhrchen (ca. 30 ccm fassend) wurden 10 ccm der Zuckerlösung und das gleiche Volum der zu untersuchenden Lösung hineinpipettiert. Nach Ablauf der Zeit *t* im Dampfbade habe ich, um eine weitere Inversion möglichst zu verhindern, die Röhrchen sofort in Eiswasser eingesetzt. Nach dieser Abkühlung wurden sie in einem Thermostaten auf 25° gebracht, was in ca. acht Minuten erreicht war; die Flüssigkeit konnte dann in das vorgewärmte Beobachtungsrohr eingefüllt werden. Zum Vorwärmen des Rohres sowohl, als auch während der Beobachtung durchfloss Wasser vom Thermostaten den umhüllenden Glasmantel. Die Temperatur liess sich leicht auf 0·1° konstant halten. In dem Glasmantel war eine Öffnung für ein Thermometer angebracht. Die Inversionsgeschwindigkeit bei sauren Salzen ist praktisch gleich null bei 25°, so dass man sich mit der Messung nicht zu beeilen brauchte.

Für die Zuckerlösungen verwendete ich meist den gewöhnlichen Hutzucker, nachdem ich konstatiert hatte, dass die hiermit erhaltenen Resultate, innerhalb der Versuchsfehler, gleich waren denen, welche ich mit Kandiszucker und mit umkrystallisiertem, durch Alkohol gefälltem Hutzucker erhielt. Da von Ostwald[1]) nachgewiesen ist, dass die Inversionskonstante einer Säure auch abhängig ist von dem Prozentgehalt der Zuckerlösung, — Ostwald bestimmte die Konstanten für 0.5-norm. Salzsäure bei

40°/₀iger	Zuckerlösung	zu	58·32,
20	„	„	45·74,
10	„	„	41·26,
4	„	„	39·29,

so habe ich darauf geachtet, Lösungen von möglichst gleichem Gehalt herzustellen, hauptsächlich für die miteinander zu vergleichenden Säuren.

[1]) Journ. f. prakt. Chemie (2) **31**, 315.

Für die sauren Salze waren sie ca. 14 %ig, also im Gemisch mit der Salzlösung ca. 7 %ig. Um eine mögliche Auflösung des Glases zu verhindern, wurde der Zucker kalt in reinem Wasser[1]) aufgelöst und die Lösung filtriert. Diese Lösungen hielten sich im Winter auch ohne Sterilisation und Antiseptika eine Woche lang.

Die Lösungen der sauren Salze wurden dargestellt dadurch, dass ich die nötige Menge der Säure in zwei gleichen Teilen abwog, die eine Hälfte im Masskolben mit ca. $^1/_{12}$-norm. Natronlauge neutralisierte, die andere Hälfte hineinspülte und auf das bestimmte Volum verdünnte. Die schwerer löslichen Säuren mussten durch Erhitzen (auf dem Wasserbade) in Lösung gebracht werden; die Masskölbchen waren jedoch genügend ausgedämpft.

Da bei der Herstellung der sauren Salze Phenolphtaleïn als Indikator verwendet wurde, so war wohl darauf zu achten, dass die Natronlauge keine Kohlensäure enthielt. Die zweckmässigste Darstellung solcher Natronlauge ist, dass man in eine Flasche, die zu ca. $^3/_4$ ihres Inhaltes mit kohlensäurefreiem Wasser gefüllt ist, und aus der man die Luft durch einen Wasserstoffstrom vertrieben hat, die abgewogene Menge Natrium in erbsengrossen Stücken allmählich einträgt; leitet man fortwährend Wasserstoff hindurch und kühlt die Flasche mit Eis, so wird das Natrium sich nicht entzünden. Auf diese Weise erhält man ohne grosse Mühe eine praktisch kohlensäurefreie Natronlauge, wovon man sich durch Titrieren einer starken Säure unter gleichzeitiger Benutzung von Methylorange und Phenolphtaleïn überzeugen kann.

Ich möchte noch einiges über die Zeitkorrektion bemerken, welche angebracht wird, um Fehler aufzuheben, die durch den langsameren Verlauf der Reaktion, bis die die Versuchsflüssigkeit enthaltenden Röhrchen die Temperatur 100° erreicht haben, entstehen. Trevor[2]) bestimmte die hierdurch verzögerte Reaktion gleichwertig mit dem Fehlen von $1^1/_4$ Minute an der bei 100° stattfindenden Reaktion. Die Korrektur ist aber abhängig von der Anzahl Röhrchen, welche auf einmal in das Bad eingesetzt werden; denn die Heizflamme liefert in gegebener Zeit nur eine bestimmte Menge Dampf, welche eine entsprechende Wärmemenge an die Röhrchen überträgt. Ich habe deshalb eine grössere Anzahl[3]) nur dann eingesetzt, wenn die Zeitintervalle so gross genommen wurden, dass die Korrektion ihnen gegenüber verschwindend klein war.

---

[1]) dargestellt, indem CO_2- und NH_3-freie Luft längere Zeit hindurchgesogen wurde.

[2]) loc. cit. 327.

[3]) Mein Dampfbad konnte 16 Röhrchen aufnehmen.

Mussten die Zeitwerte sehr klein genommen werden, so habe ich, wie dies im Kapitel über die Bestimmung der Proportionalitätskonstanten erläutert werden wird, eine Zeitkorrektion gänzlich zu vermeiden gesucht.

3. Wird durch alleiniges Erhitzen der Rohrzuckerlösung auf 100° ihre Rechtsdrehung geändert?

Diese Frage stellte sich auch Trevor[1]), und sie wurde von ihm in verneinendem Sinne beantwortet. Trevor erhitzte nämlich eine Zuckerlösung im Dampfbade während 80 Minuten und fand den Drehungswinkel nach der Abkühlung identisch mit dem der nicht erhitzten Lösung; weshalb Trevor zu dem obigen Schlusse gelangte.

Diese so wichtige Frage hat mich kurze Zeit eingehend beschäftigt. Es hat sich hierbei die überraschende Thatsache ergeben, dass das Erhitzen einer Zuckerlösung auf 100° eine ganz beträchtliche Änderung der Rechtsdrehung verursacht; ja, die Wirkung war dermassen, dass ich anfänglich an der Reinheit des benutzten Zuckers und Wassers zweifelte. Es wurden wohl ca. 10 verschiedene Versuche angestellt, sowohl mit dem gewöhnlichen Hut- und Kandiszucker, als auch mit umkrystallisiertem, durch Alkohol gefälltem Hutzucker. Das für die Lösungen benutzte Wasser hatte eine spezifische Leitfähigkeit von $1{\cdot}5 - 2{\cdot}5.10^{-6}$. Die verschiedenen Zuckerarten liessen jedoch keinen Unterschied erkennen. In Tabelle 1[2]) führe ich eine solche Versuchsreihe an. Für jedes Zeitintervall sind zwei Versuche gemacht worden; aber schon von $t = 6$ Stunden an weichen diese stark voneinander ab. Das Rätselhafte ist die kolossale Inversion; so beträgt z. B. die durch blosses Erhitzen auf 100° während 15 Stunden umgewandelte Zuckermenge (x) $7{\cdot}57^0 - 2{\cdot}67^0 = 4{\cdot}90^0$ (vergl. Tabelle 1), während unter sonst gleichen Bedingungen eine $^1/_{64}$-mol. Lösung des sauren Natriumsuccinats[3]) eine Inversion von nur $7{\cdot}07^0 - 3{\cdot}60^0 = 3{\cdot}97^0$ bewirkt.

In folgender Tabelle, wie auch in allen anderen, bedeutet R die Drehung der Zuckerlösung zusammen mit dem gleichen Volum der zu untersuchenden Lösung (in diesem Falle Wasser) zu Anfang des Versuches; w ist der nach der Zeit t abgelesene Winkel, x der während der Zeit t invertierte Anteil ($R - w$), und b die gesamte Zuckermenge zu Anfang ($R + L$). Die Zeit ist in Minuten ausgedrückt. Die Konstanten c (mit 1000 multipliziert) sind nach Formel (2) auf Seite 152 berechnet und in der vierten Spalte eingetragen; in der folgenden Spalte

[1]) loc. cit. 327. [2]) folg. Seite. [3]) Vergl. Tabelle 2.

sind Konstanten verzeichnet, die ich ableitete, indem ich die Zeit sowohl, als auch die Zuckermenge von dem vorhergehenden Versuche an rechnete.

Man sucht jedoch vergeblich nach Regelmässigkeiten; vielleicht findet man, dass die in der letzten Spalte befindlichen Zahlen zuletzt einen konstanten Wert anzunehmen scheinen.

Tabelle 1.

Inversion von Zuckerlösung allein durch Erhitzen auf 100° im Dampfbade.

$R = 7{\cdot}57°$ $L = 2{\cdot}39°$ $b = 9{\cdot}96°$

Zeit	w	$b - x$	Konstante $c.10^3$		Konstante $c.10^3$
120	7·45	9·84		0·0442	
120	7·45	9·84	0·0442		0·0592
240	7·30	9·69		0·0500	
240	7·28	9·67	0·0500		0·2275
360	6·70	9·09		0·1103	
360	7·12	9·51	0·0558		0·1509
480	6·33	8·72		0·1204	
480	—	—	—		0·1958
600	5·87	8·26		0·1355	
600	6·45	8·84	0·0863		0·7092
900	2·67	5·06		0·3268	
900	4·75	7·14	0·1550		0·5962
1140	1·25	3·64		0·3835	
1140	3·80	6·19	0·1812		0·6354
1380	0·17	2·56		0·4277	
1380	3·40	5·79	0·1707		0·6270
1500	— 0·58	1·81		0·4938	
1500	2·45	4·84	0·2091		

Bis zu der Zeit 900 Minuten waren die Lösungen farblos; von da an waren sie mehr oder weniger gelb gefärbt; ich konnte aber trotzdem noch gute Beobachtungen machen.

Es ist nun die Frage: ist die Methode der Zuckerinversion bei 100° nach diesen Erfahrungen für meine Zwecke überhaupt brauchbar? Denn es ist klar, benutze ich die Geschwindigkeit der Inversion des Zuckers als Mass für die Konzentration der Wasserstoffionen, selbstverständlich muss ich dann voraussetzen, dass kein anderer Einfluss Inversion ausübt, d. h. dass dabei nur Wasserstoffionen invertieren können. Wie wir aber eben gesehen haben, wurde der Zucker ohne jeglichen Zusatz von H-Ionen enthaltenden Substanzen in beträchtlichem Masse und dazu regellos invertiert, und man muss erwarten, dass wenn man mit sauren Salzen invertiert, deren Inversions-

konstanten infolge des erwähnten störenden Einflusses mit der Zeit bedeutend wachsen.

Um letzteres zu erproben, variierte ich bei der Inversion mit $^1/_{64}$ mol. saurem bernsteinsaurem Natrium die Zeit von 2 bis 18 Stunden. Das interessante Ergebnis war aber, wie Tabelle 2 bezeugt, dass dieser störende Einfluss (welcher ja von grösserer Wirkung ist als das saure Salz selbst) bei Gegenwart des sauren Salzes gar nicht zur Geltung kommt. Das saure Salz übt somit eine Schutzwirkung auf den Zucker aus; nur die H-Ionen bewirken die Inversion. Die Konstanten c bleiben während des ganzen Zeitintervalles von 2 bis 18 Stunden in bester Übereinstimmung miteinander. Obgleich von der 14. Stunde an eine deutliche Gelbfärbung der Lösungen zu beobachten war, zeigen die Konstanten auch in diesem Gebiete keine Unregelmässigkeiten gegen die übrigen.

Tabelle 2.

Inversion durch $^1/_{64}$ mol saures Natriumsuccinat, unter Variierung der Versuchszeiten von 2 bis 18 Stunden.

$R = 7{\cdot}57^0$ $L = 2{\cdot}39^0$ $b = 9{\cdot}96^0$

Zeit t	w	$b - x$	v	Konstante c
120	6·95	9·34	64	0·01490
120	6·95	9·34	„	0·01490
240	6·37	8·76	„	0·01488
360	5·82	8·21	„	0·01494
480	5·35	7·74	„	0·01462
570	4·95	7·34	„	0·01489
570	4·95	7·34	„	0·01489
835	4·10	6·49	„	0·01427
835	4·05	6·44	„	0·01450
960	3·67	6·06	„	0·01438
960	3·60	5·99	„	0·01472
1080	3·18	5·57	„	0·01496
1080	3·23	5·62	„	0·01473

Es ist dies die einzige Versuchsreihe dieser Art, welche ich ausgeführt habe. Ich möchte besonders betonen, dass die obigen Zahlen eine kontinuierliche Versuchsreihe bilden und nicht nur die beststimmenden Werte mehrerer solcher darstellen. Alle 13 Röhrchen wurden zur selben Zeit in das Dampfbad eingesetzt. Auch ist kein einziger Versuch weggelassen worden. Die vorhandenen Abweichungen sind ganz innerhalb der Fehlergrenzen; die grösste Abweichung vom wahrscheinlichen Wert $c = 0{\cdot}0149$ beträgt etwa $3{\cdot}5\,^0/_0$. Ich muss gestehen, dass ich solch' gute Resultate unter den obigen Bedingungen nicht erwartet hatte; ich betrachte sie daher ausserdem als vollkommenen Beweis dafür, dass während des Erhitzens das Lösungsmittel nicht merklich ver-

dampft, und dass die Kaligläser die verdünnte Säurelösung sogar bei 18stündigem Erhitzen nicht wahrnehmbar neutralisieren.

In Figur 1 stelle ich vergleichsweise die Zersetzung des Zuckers durch blosses Erhitzen (Tab. 1, Seite 157) und die Inversion mit saurem Natriumsuccinat (Tab. 2) graphisch dar. Auf der Abscissenachse sind die Zeiten t in Stunden aufgetragen, und auf der Ordinatenachse die während dieser Zeiten invertierten Zuckermengen x. Die Kurve des sauren Succinats verläuft ganz regelmässig, entsprechend dem Gesetze, dass bei konstanter H-Ionenkonzentration die Inversionsgeschwindigkeit der zur Zeit t noch vorhandenen Rohrzuckermenge proportional ist. Die beiden anderen Kurven zeigen einen sehr unregelmässigen Verlauf und deuten darauf hin, dass der invertierende Stoff erst während des Erhitzens entsteht; denn anfänglich ist die Inversion bedeutend geringer als beim sauren Succinat, nach ca. 14 Stunden wird aber die Wirkung des letzteren bei weitem übertroffen.

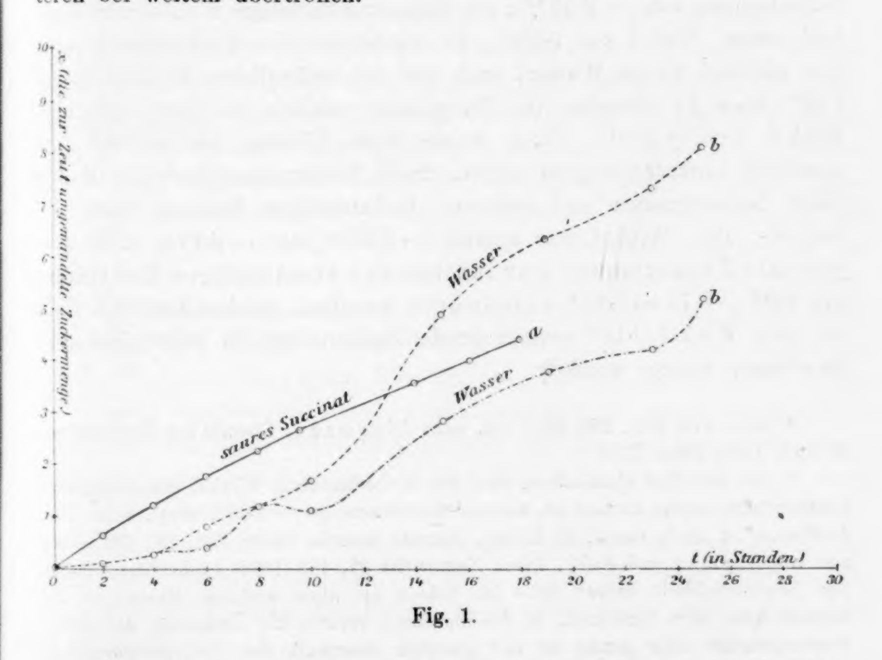


Fig. 1.

Über die Ursache dieser Spaltung des Zuckers vermag ich keine genügende Erklärung zu geben. Von den H-Ionen des Wassers rührt die Inversion bestimmt nicht her. Es ist bekannt, dass durch Einwirkung von Säuren auf Rohrzucker Lävulinsäure und Ameisensäure (neben Ulmin- und Huminsubstanzen, welche die Gelbfärbung verursachen) ent-

stehen[1]). Nehmen wir an, dass auch beim Erhitzen mit Wasser etwas Lävulinsäure entsteht, so lässt sich der unregelmässige Verlauf der Kurven wohl erklären. Bildet sich nämlich etwas Säure, so wird nicht allein infolge der hierdurch verursachten Zersetzung des Zuckers dessen Rechtsdrehung vermindert, sondern die entstandene Säure übt auch eine Inversion aus; $\frac{dx}{dt}$ müsste also mit zunehmender Zeit wachsen, was auch thatsächlich der Fall ist. Auch erklärt die Annahme sehr wohl, dass die beiden Parallelversuche nicht gleich bleiben.

Ob nun wirklich ein Teil des Zuckers beim Erhitzen unter den obigen Bedingungen in Säure (und andere Substanzen) zerlegt wird, lässt sich durch folgende Versuche leicht ermitteln. Eine Zuckerlösung (plus dem gleichen Volum Wasser) von anfänglicher Rechtsdrehung 7·60° zeigte nach vollständiger Inversion mit Bernsteinsäure — halbstündiges Kochen im Dampfbade genügte hierzu — eine maximale Linksdrehung von — 2·33°[2]); die Gesamtzuckermenge b entsprach demnach einem Winkel von 9·93°. Es wurde nun eine Zuckerlösung (plus dem gleichen Volum Wasser) auch von der anfänglichen Rechtsdrehung 7·60° etwa 17 Stunden im Dampfbade erhitzt; der jetzt erhaltene Winkel war + 3·10°. Dann wurde diese Lösung, um sie auf ihre maximale Linksdrehung zu prüfen, durch Zusatz einer geringen Menge fester Bernsteinsäure und weiteres, halbstündiges Erhitzen ganz invertiert. Der Winkel war anstatt — 2·33° jetzt — 2·17°, d. h. die gesamte Zuckermenge war infolge des 17-stündigen Erhitzens um 9·93 — 9·77 = 0·16° vermindert worden, welches bedeutet, dass die dem Winkel 0·16° entsprechende Zuckermenge in nicht drehende Substanzen zerlegt wurde[3]).

---

[1]) Ann. **175**, 181; **206**, 207; vgl. auch Lippmann, Chemie der Zuckerarten. (2. Aufl. 1895) Seite 715ff.

[2]) Ich will hier einschalten, dass der so beobachtete Winkel der maximalen Linksdrehung etwas kleiner ist, als der berechnete (= — 2·39°, vergl. Seite 153). Ähnliches ist auch von J. H. Long, Journal Americ. Chem. Soc. **18**, 692 (1896) und von Rayman und Šulc, Diese Zeitschrift **21**, 488 (1896) beobachtet worden. Der Bequemlichkeit halber habe ich jedoch bei allen anderen Messungen die Linksdrehung stets berechnet, da die hierdurch verursachte Änderung der Inversionskonstanten sehr gering ist und gänzlich innerhalb der Beobachtungsfehler bleibt.

[3]) Diese ganz invertierte Lösung von — 2·17° wurde noch weitere drei Stunden im Dampfbade erhitzt, eine Änderung des Winkels war indessen nach dieser Zeit nicht mehr zu bemerken. Ich hatte erwartet, dass nach weiterem Erhitzen der völlig invertierten Lösung eine Verminderung der Linksdrehung stattfinden würde, hervorgerufen durch eine Zersetzung der wenig stabilen Lävulose, wie dies

Dieser Versuch lehrt, dass die zersetzte (nicht die invertierte) Zuckermenge auch nach 17-stündigem Erhitzen sehr gering ist. Ob nun die der geringen Zersetzung entsprechende Säuremenge (wenn wirklich eine Spur von Säure entstanden sein sollte) die enorme Inversion hervorgerufen hat, erscheint mir etwas zweifelhaft. Sämtliche in Tabelle 1 angeführten Versuche wurden durch Titration mit $^1/_{36}$-normaler Barytlösung auf ihren Säuregehalt geprüft. 10 ccm der erhitzten Zuckerlösung gebrauchten nach Zusatz eines Tropfens Phenolphtaleïn nicht mehr als zwei Tropfen der Barytlösung zur Rotfärbung, ganz gleichgültig, ob die Lösung gar nicht oder 24 Stunden im Dampfbade erhitzt, ob sie farblos oder gelblich war. Der mögliche Säuregehalt war demnach so gering, dass er auf diese Weise nicht nachgewiesen werden konnte. Es widerspricht deshalb dieser Versuch der obigen Annahme, dass die enorme Inversion durch entstandene Säure bewirkt wird.

Ich habe schon erwähnt, dass die Inversion des Zuckers durch Erhitzen mit Wasser ziemlich regellos verläuft (vergl. Tab. 1 und Fig. 1). Dieser Punkt ist, wie mir nach Abschluss dieser Versuche bekannt wurde, schon mehrfach untersucht worden. Soubeyran (l. c.) fand beim Erhitzen einer Zuckerlösung in einem Glaskolben auf 100° am Rückflusskühler auch einen ganz unregelmässigen Verlauf der Inversion. Kürzlich veröffentlichten Raýman und Šulč[1]) einige Versuche über die Inversion des Zuckers in Platingefässen bei den Temperaturen 60°, 80°, 90° und 100·8°. Bei 60° war keine Inversion nachzuweisen; bei den anderen Temperaturen konstatierten sie, im Gegensatz zu Soubeyrans und zu meinen Resultaten, einen regelmässigen Gang der Inversion. Sie bemerken hierzu: „Die Werte der drei letzten Beobachtungsreihen (Temperatur 80°, 90° und 100·8°), im Koordinatensystem eingetragen, stellen kontinuierliche, glatt verlaufende Kurven dar, auf welchen Umstand wir besonders aufmerksam machen, da Soubeyran für die Temperatur 100° einen auffallend unregelmässigen und daher wenig wahrscheinlichen polarimetrischen Verlauf der Rohrzuckerinversion durch Wasser angegeben hat.“[2]) Ferner führen sie einige Versuche an über die Inversion in Rundkolben aus hartem Glase unter Anwendung

von Soubeyran (Journal de pharm. 49 (1842), vergl. Lippmann, loc. cit. 702) beobachtet wurde.

[1]) loc. cit. 483.

[2]) Ihre Resultate (in Glasgefässen) auf Seite 487 loc. cit. „Vergleichsversuche ohne Metallzusatz“ beweisen aber das Gegenteil, denn die hier von ihnen angeführten Parallelversuche weichen ganz beträchtlich voneinander ab.

von Rückflusskühlern[1]). Selbst wenn die Lösungen über freier Flamme erhitzt wurden, zeigte sich bei Raymans und Šulčs Versuchen in Glasgefässen nach 16-stündigem Erhitzen kaum eine Inversion. Eine Lösung, die im Wasserbade auf 100° erhitzt wurde, war sogar nach $33\frac{1}{2}$ Stunden nur um 11·66° — 10·97° = 0·69° invertiert. Diese Versuche stehen somit in direktem Widerspruche zu den meinigen. Ihre Angaben stimmen mit den meinen jedoch darin überein, dass sie in keiner der auf diese Weise erhitzten Säurelösungen, obgleich dieselben gefärbt waren, einen Säuregehalt nachweisen konnten.

4. Über die invertierende Wirkung der Neutralsalze.

Im Anschluss an die eben geschilderten Versuche dürften die folgenden, welche die Wirkung des Erhitzens einer Zuckerlösung bei Gegenwart von Neutralsalzen behandelt, von Interesse sein. Ich untersuchte die folgenden Salze: Natriumsuccinat, Natriumoxalat, Natriumsulfat, Kaliumchlorid und Natriumkarbonat. In jedem Falle war die Salzlösung im Gemisch mit der Zuckerlösung $^1/_{64}$-molekular. Die Reinheit der Salze steht ausser Zweifel. Natriumsuccinat wurde dargestellt durch Neutralisation von reiner Säure mit kohlensäurefreier Natronlauge. Die anderen Salze waren mehrfach umkrystallisierte Präparate.

Tabelle 3.

Inversion des Rohrzuckers durch Neutralsalze ($^1/_{64}$-mol.).

Salz	t (Stund.)	w	Salz	t (Stund.)	w	Salz	t (Stund.)	w
Kalium-	2	7·37°	Natrium-	12	4·62°	Natrium-	5	7·56°
chlorid	2	7·25	sulfat	14	4·68	succinat	8	7·57
R = 7·62°	$4\frac{1}{4}$	6·68	R = 7·57°	16	4·40	R = 7·57°	13	7·51
L = 2·40	$4\frac{1}{4}$	6·73	L = 2·39	18	3·28	L = 2·39	15	7·47
b = 10·02	6	6·08	b = 9·96			b = 9·96	19	7·53
	6	6·08					25	7·35
	$7\frac{1}{2}$	4·70						
	$7\frac{1}{2}$	6·27	Natrium-	2	7·63	Natrium-	6	7·62
	14	2·53	oxalat	4	7·62	karbonat	8	7·62
	14	4·50	R = 7·62°	6	7·62	R = 7·57°	10	—
	16	0·83	L = 2·40	22	7·17	L = 2·39	14	—
	16	0·00	b = 10·02	22	7·17	b = 10·02	14	—
	22	−1·83					16	—
	22	−1·83						

Wie ich erwartete, wird der Zucker bei Gegenwart von bernsteinsaurem Natrium gar nicht zersetzt. Das Neutralsalz hat die-

[1]) Rayman und Šulč, loc. cit. 485.

selbe Schutzwirkung wie das saure Salz[1]). Dagegen ist beim oxalsauren Natrium nach 22 Stunden eine kleine Inversion zu erkennen. In Gegenwart von Chlorkalium und Natriumsulfat war zu meinem Erstaunen die Inversion der Zuckerlösung ganz enorm; ähnlich wie beim Erhitzen der Zuckerlösung mit reinem Wasser (Tab. 1 und Fig. 1) weichen auch beim Chlorkalium die Parallelversuche voneinander ab. Die letzteren Resultate sind in Fig. 2 graphisch aufgezeichnet, daneben zum Vergleich wieder die Kurve des sauren Natriumsuccinates (Seite 158 u. 159). Auch beim Kaliumchlorid verläuft die Kurve unregelmässig. Natriumkarbonat wählte ich, um den Einfluss der Hydroxylionen auf Zucker kennen zu lernen. Wider mein Erwarten war sogar nach 16 Stunden keine Änderung der Rechtsdrehung zu erkennen, obgleich die Lösungen ziemlich gelb gefärbt waren. — Auch bei diesen Versuchen war nach dem Kochen keine Säure nachzuweisen.

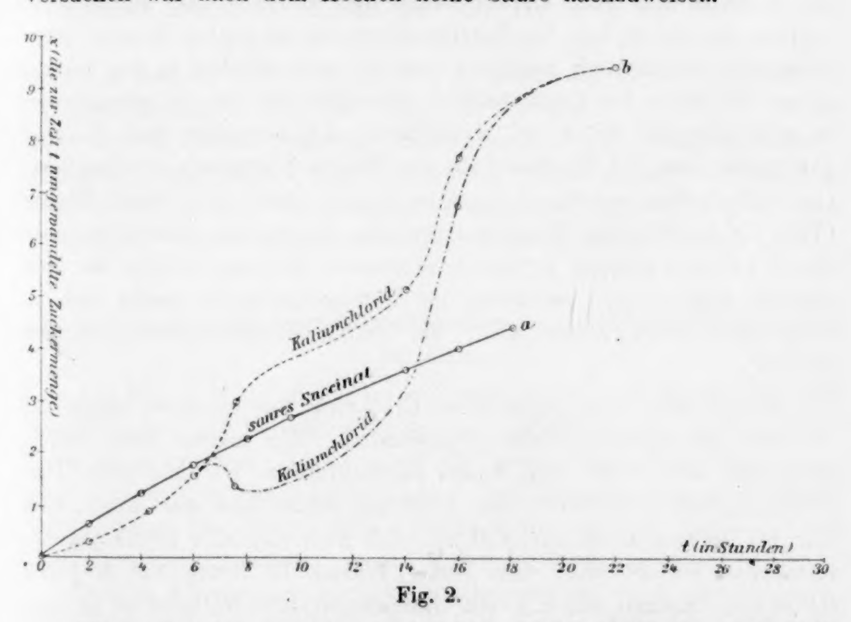


Fig. 2.

Wir stehen hier vor ganz sonderbaren Erscheinungen. Weshalb Chlorkalium im stande ist, eine Zuckerlösung zu invertieren, ist unerklärlich, denn von einer erheblichen hydrolytischen Spaltung des Kaliumchlorids kann nicht die Rede sein. Vielleicht steht dies rätselhafte Resultat in enger Beziehung mit der von Löwenthal und Lenssen und später von Arrhenius[2]) beschriebenen Thatsache, dass die inver-

[1]) Vergl. Seite 158. [2]) Diese Zeitschr. 4, 237.

tierende Wirkung der Salzsäure durch die Gegenwart von Chlorkalium erhöht wird, obgleich man, infolge der Zurückdrängung der Dissociation der Salzsäure, das Gegenteil erwartet.

Aus den Zahlen der Tabelle 3 lässt sich jedoch eine Regelmässigkeit erkennen: Die invertierende Wirkung des Neutralsalzes ist um so grösser, je stärker seine Säure ist. Ich will es nicht unterlassen zu erwähnen, dass gerade dieser Satz eine Erklärung für die obigen Verhältnisse zu geben scheint, wenn wir annehmen, dass die Inversion durch die H-Ionen des Wassers hervorgerufen wird. Das Produkt der Konzentrationen der H- und OH-Ionen ist nach dem Massenwirkungsgesetz konstant zu setzen: $C_H \times C_{OH} = \text{konst.}$[1]), und zwar wird in rein wässeriger Zuckerlösung die Konzentration beider Ionen gleich sein. Dieses Verhältnis wird auch nicht geändert, wenn ein normales Salz (aus starker Säure und starker Base) zugegen ist. Anders aber ist es bei den Natriumsalzen der schwachen Säuren; diese Salze sind hydrolytisch gespalten, und es wird offenbar in der Lösung dieser Na-Salze die Konzentration der OH-Ionen um so grösser sein, je schwächer die Säure ist, weshalb die Konzentration der H-Ionen abnehmen muss. — Die Resultate der Tabelle 3 stimmen hiermit überein: Chlorkalium invertiert ungefähr ebenso schnell wie reines Wasser (Tab. 1); das Salz der Bernsteinsäure aber als das Salz einer schwachen Säure hat eine äusserst geringe invertierende Wirkung; infolge des ausgeprägt alkalischen Charakters des Natriumkarbonats macht sich in Gegenwart dieses Salzes nicht die geringste Spur einer Inversion merklich.

Soweit wäre also gegen diese Erklärung der Inversion durch die H-Ionen des Wassers nichts einzuwenden. Wir müssen aber fragen, entspricht denn diese dem Wasser zugeschriebene Wirkung dem Dissociationsgrade desselben? Ohne Rechnung schon kann man sagen, dass dies bei weitem nicht der Fall ist. Aus Kohlrauschs Leitfähigkeitsmessungen ergiebt sich, dass reines Wasser in Bezug auf H-Ionen 0.9×10^{-7} normal ist; d. h. ein Grammäquivalent H-Ionen ist in etwa 11 Millionen Litern enthalten. Multipliziere ich diese Zahl mit 16.00, dem Proportionalitätsfaktor[2]), so erhalte ich die Inversionskonstante des Wassers bei 100° zu 0.00144×10^{-3}. Aus dieser Konstanten habe ich berechnet, dass, um eine Zuckerlösung von $R = 7.57°$, wie sie in Tab. 1 benutzt war, einen Grad zu invertieren, 533 Stunden erforder-

[1]) Ostwald, Diese Zeitschr. **11**, 524 (1893).

[2]) Siehe die Abhandlung Seite 175.

lich wären, während in Wirklichkeit 6—8 Stunden (in der Tabelle in Minuten angegeben) genügten. Weiter sehen wir aus Tabelle 1, dass nach 25 Stunden (1500 Minuten) die Drehung — 0.58° beträgt; hätten die H-Ionen des Wassers die Inversion verursacht, so wären dazu 8750 Stunden, also fast ein Jahr, nötig gewesen. Ausserdem könnte man, wenn man die Inversion den H-Ionen des Wassers zuschreibt, einen stetigen Verlauf erwarten; der ist aber keineswegs vorhanden, denn die Konstanten c in Tabelle 1 nehmen in der Zeit von 2 bis 24 Stunden um das Zehnfache zu. — Somit sehen wir, dass die geringe Menge der H-Ionen des Wassers für die Inversion nicht in Frage kommen kann.

Die Untersuchungen über den Einfluss der Neutralsalze habe ich hiermit abgeschlossen, weil sie bei der gegenwärtigen Arbeit nur von sekundärem Interesse sind. Es galt vor der Hand nur nachzuweisen, dass bei der Inversion mit sauren Salzen nur die H-Ionen die Spaltung des Zuckers bewirken, welches ja durch die Unabhängigkeit der Inversionskonstanten von der Zeit, wie sie sowohl in Tabelle 2, als auch in dem ganzen späteren Versuchsmaterial zum Ausdruck kommt, genügend bewiesen ist. Nur in einzelnen Fällen stossen wir auf Ausnahmen, welche aber sicher anderen Ursachen zuzuschreiben sind; diese Fälle sollen an den entsprechenden Stellen besprochen werden.

5a. Bestimmung der Proportionalitätskonstanten mit ganz dissociierter Salzsäure.

Um aus einer beliebigen Inversionskonstanten den betreffenden Dissociationsgrad (m) berechnen zu können, bedürfen wir einer Proportionalitätskonstanten. Letztere soll der Inversionsgeschwindigkeit einer ganz dissociierten Säure entsprechen. Den Dissociationsgrad (m) einer nur teilweise dissociierten Säure erhalten wir demnach durch Division ihrer Inversionskonstanten (c) mit dieser Proportionalitätskonstanten.

Infolge der enormen Inversionsgeschwindigkeit einer ganz dissociierten Säure und der hierdurch bedingten kleinen Zeitwerte ist die Bestimmung der Proportionalitätskonstanten mit einigen Schwierigkeiten behaftet. Wie Trevor, so benutzte auch ich hierzu die Salzsäure, welche ich in den Verdünnungen von einem Mol. in 200, 400, 800 und 1600 Litern (im Gemisch mit der Zuckerlösung) anwandte. Bei grösserer Verdünnung wurden die Resultate sehr unsicher.

Aus dem schon angeführten Grunde[1]) wurde bei diesen Messungen

[1]) Vergl. Seite 155 dieser Abhandlung.

zur Zeit nur ein Probierröhrchen in das Dampfbad eingesetzt. Um nach Ablauf der Zeit (t) die Inversion zu hemmen, habe ich, wie Trevor[1]), zu dem Reaktionsgemisch 1 ccm konzentrierte Natriumacetatlösung zugesetzt[2]), und dann das Röhrchen durch Eiswasser abgekühlt; man konnte hiernach in aller Ruhe polarisieren.

Folgende Tabelle veranschaulicht die Messungen mit Salzsäure. Die Zeitwerte sind angegeben unter Berücksichtigung der von Trevor[3]) bestimmten Zeitkorrektion von $1^1/_4$ Minuten, d. h. die Röhrchen waren $1^1/_4$ Minute länger im Dampfbade, als hier angeführt. Jedoch zeigten sämtliche mit diesen Zahlen berechneten Konstanten mit zunehmender Zeit eine stetige Abnahme. Bei allen, mit grösster Sorgfalt wiederholten Messungen tritt diese Eigentümlichkeit regelmässig auf. Da ich mit Silberröhrchen dieselben Resultate erhielt, war die nächstliegende Vermutung: eine teilweise Neutralisation der verdünnten Säure durch die Gläser, ausgeschlossen. Die Ursache der Abnahme der Konstanten wäre demnach nur in einer Ungenauigkeit der Zeitkorrektion zu suchen. Eine Neubestimmung derselben lohnt sich meines Erachtens nicht, da man dieselbe, wenn es darauf ankommt[4]), gänzlich vermeiden kann, indem man feststellt, welche Rohrzuckermenge noch vorhanden ist, nachdem das Reaktionsgemisch eine gewisse Zeit im Dampfbade gestanden hat, und diese Zeit als Anfang des Versuches betrachtet. Die Konstanten der letzten Spalte der folgenden Tabelle sind so berechnet. Die Zahl 16·47 erhielt ich z. B., indem ich 5·99° als „b", 2·32° als „$b-x$" und 5 ($=10^3/_4 - 5^3/_4$) als „t" betrachtete. Die Zahlen, welche vor diesen Konstanten stehen, geben an, aus welchen Versuchen sie abgeleitet sind.

Es ist nicht zu verkennen, dass die Konstanten der letzten Spalte, welche auf die eben erwähnte Weise abgeleitet wurden, eine bessere Übereinstimmung untereinander zeigen, als die, welche unter Anwendung der Zeitkorrektion berechnet sind. Dies tritt am deutlichsten hervor bei $v = 1600$, wo die Zeitwerte (t) grösser genommen werden konnten und infolgedessen die Versuche auch genauer sind. Während hier bei Anwendung der Zeitkorrektion die Zahlen mit zunehmender Zeit

---

[1]) Vergl. Trevor, loc. cit. 331.

[2]) Um mir die Multiplikation des abgelesenen Winkels mit $\frac{21}{20}$ (vgl. Trevor, l. c. 331) zu ersparen, habe ich zu Anfang die Rechtsdrehung der Zuckerlösung bestimmt, indem ich zu 10 ccm Zuckerlösung nicht 10, sondern 11 ccm Wasser hinzufügte.

[3]) Trevor, loc. cit. 327.

[4]) Siehe Seite 155 dieser Abhandlung.

Tabelle 4.

Inversionskonstanten der ganz dissociierten Salzsäure.

(Hemmung mit Natriumacetat.)

$R = 14{\cdot}20^{\circ}$ $L = 4{\cdot}47^{\circ}$ $b = 18{\cdot}67^{\circ}$

t korrigiert[1])	w	$b - x$	v	Konstante mit Zeitkorrektion	Konstante ohne Zeitkorrektion	
1. 5 3/4	1·03	5·99	200	18·01	1 und 2:	16·47
2. 10 3/4	— 2·63	2·32	„	17·26	1 „ 3:	17·00
3. 8 3/4	— 1·63	3·33	„	18·06	1 „ 4:	16·02
4. 11 3/4	— 2·98	1·98	„	16·99	1 „ 5:	16·90
5. 17 3/4	— 0·90	4·06	„	17·72	1 „ 6:	16·05
6. 8 3/4	— 1·52	3·44	„	17·35	1 „ 7:	16·47
7. 10 3/4	— 2·63	2·32	„	17·26	Mittel	16·48
1. 15	— 0·80	3·67	400	18·88	1 und 3:	15·56
2. 15	— 0·75	3·72	„	18·68	1 „ 4:	15·52
3. 21 1/2	— 2·43	2·05	„	17·84	2 „ 3:	15·92
4. 20 1/2	— 2·13	2·25	„	17·93	2 „ 4:	15·88
					Mittel	15·72
1. 15	4·22	8·69	800	17·75	1 und 2:	16·18
2. 30	— 0·15	4·32	„	16·95	1 „ 4:	16·28
3. 20	2·30	6·77	„	17·62	2 „ 3:	15·63
4. 33	— 0·73	3·74	„	16·92	2 „ 4:	15·68
					Mittel	15·99
1. 15	8·28	12·57	1600	18·32	1 und 4:	15·80
2. 17	7·47	11·94	„	18·23	1 „ 5:	15·63
3. 24	5·72	10·16	„	17·62	1 „ 6:	15·80
4. 56	0·48	4·95	„	16·47	2 „ 4:	15·69
5. 42	2·63	6·85	„	16·59	2 „ 5:	15·44
6. 52	0·95	5·42	„	16·53	2 „ 6:	15·67
					Mittel	15·67

beständig abnehmen, sind die Konstanten in der letzten Spalte ziemlich unabhängig von der Zeit. Im schlechtesten Falle beträgt die Abweichung vom Mittelwerte weniger als 3 %. Die Resultate dürfen deshalb in Anbetracht der geringen Zeitwerte als vollkommen genügend betrachtet werden. Diese Konstanten der letzten Spalte verdienen also das meiste Zutrauen[2]). — Ich werde hierauf noch zurückkommen.

---

[1]) Die Zeitfehler am Schlusse jedes Versuchs waren jedenfalls nicht grösser als 6 Sekunden, da beim Hineinpipettieren des Natriumacetats mir jemand behülflich war.

[2]) Trevor hat bei der Bestimmung der Inversionskonstanten für Salzsäure die Zeitkorrektion angewandt. Ob er auch die Unabhängigkeit der Konstanten von der Zeit geprüft hat, geht aus seinen Angaben (loc. cit. Seite 330) nicht hervor, denn er giebt für jedes v nur eine Konstante an. Die von ihm erhaltenen Zahlen will ich hier kurz anführen:

5b. Proportionalität zwischen Inversionsgeschwindigkeit und *H*-Ionenmenge.

Um die Schwierigkeiten, welche mir bei der Messung der Proportionalitätskonstanten mittels Salzsäure begegnet sind, zu vermeiden, habe ich versucht, dieselbe mit schwachen organischen Säuren zu bestimmen, indem ich den Dissociationsgrad, der ja aus der elektrischen Leitfähigkeit genau bekannt ist, in Rechnung zog[1]). Die Vorteile dieses Verfahrens sind einleuchtend, denn erstens können konzentrierte Säurelösungen verwendet werden, und zweitens braucht man die Zeitwerte nicht so klein zu nehmen.

In Tabelle 5 stelle ich die Messungen an fünf organischen Säuren zusammen. Um Raum zu sparen, habe ich mich damit begnügt, darin nur die Mittelwerte der Inversionskonstanten anzugeben; ich habe deshalb auch die Zeit- und Winkelangaben fortgelassen. Für jedes v sind mindestens vier Konstanten bestimmt; die Abweichung vom Mittelwert beträgt bei der Bernsteinsäure, Essigsäure und Propionsäure nicht ganz 1°/₀. Die Inversionskonstanten der o-Phtalsäure nahmen mit zunehmender Zeit etwas ab, wahrscheinlich auf Grund einer geringen Kohlensäureabspaltung. Salicylsäure zeigte dies Verhalten noch auffallender. Die für diese beiden Säuren angegebenen Inversionskonstanten sind infolgedessen graphisch extrapoliert. — Die Proportionalitätskonstanten sind erhalten worden durch Division der Inversionskonstante (c) mit dem entsprechenden Dissociationsgrade (m), welcher in der nächsten Spalte (mit 100 multipliziert) nebst Quelle angegeben ist. In der letzten Spalte (unter: 100m Inversion) habe ich umgekehrt den Dissociations-

---

HCl-Inversionskonstante (Trevor).

t (korr.)	v	Konstante
15	800	17·95
10	1000	17·84
30	1600	17·95
51	3200	17·81

Die Übereinstimmung dieser Trevorschen Zahlen untereinander ist so gut (maximale Abweichung 0·6°/₀), dass ich sie, wenn ich die oben erwähnten Verhältnisse, unter denen sie gewonnen wurden, in Betracht ziehe, nur als eine zufällige bezeichnen möchte. Dies gilt hauptsächlich für $v = 3200$, bei welcher Verdünnung ich, wie ich schon erwähnt, ganz unsichere Werte erhielt.

Im übrigen füge ich noch hinzu, dass diese Trevorschen Zahlen von den meinigen (in Tabelle 4 letzte Spalte) recht erheblich abweichen.

[1]) Dies Verfahren setzt natürlich voraus, dass die Inversionsgeschwindigkeit genau proportional dem Dissociationsgrade ist, und das Anion ohne Einfluss. Inwieweit dies zutrifft, zeigt Tabelle 5, folg. Seite.

grad aus der Inversionskonstanten berechnet, indem ich die Zahl 16 als wahrscheinlichsten Wert der Proportionalitätskonstanten annahm[1]). Die Inversionskonstanten der Salzsäure aus voriger Tabelle habe ich zum Vergleich hier wieder hinzugefügt.

Tabelle 5.

Proportionalität zwischen Inversionsgeschwindigkeit und Dissociationsgrad.

Säure	v	c (Inversions-konstante)	$c:m$ (Proportionalitäts-konstante)	$100\,m$ (Leitfähigkeit)	$100\,m$ (Inversion) $= \frac{c}{16.00}$
Salzsäure (Tab. 4.)	200	(16·48)	(16·48)	100[2])	103·0
	400	15·72	15·72	100	98·3
	800	15·99	15·99	100	100·0
	1600	15·67	15·67	100	98·0
Bernsteinsäure $K = 0{\cdot}00665$	32	0·7444	16·54[8])	4·50[3])	4·65
	64	1·025	16·22 (16·35)	6·32	6·40
	128	1·404	15·95 (16·00)	8·80	8·77
o-Phtalsäure $K = 0{\cdot}121$	64	3·7	15·23	24·3[4])	23·1
	128	4·9	15·17	32·3	30·6
	256	6·2	14·72	42·1	38·8
Salicylsäure $K = 0{\cdot}102$	128	4·6	15·24	30·2[5])	28·8
	256	6·1	15·32	39·8	38·1
Essigsäure $K = 0{\cdot}00178$	32	0·3245	13·63 (13·8)	2·38[6])	2·03
	64	0·4453	13·38 (13·6)	3·33	2·79
Propionsäure $K = 0{\cdot}00134$	32	0·2760	13·46	2·05[7])	1·73
	64	0·3820	13·19	2·90	2·39

Bei Betrachtung der Quotienten aus Inversionsgeschwindigkeit und H-Ionenmenge, der sogen. Proportionalitätskonstanten, ersehen wir, dass dieselben erstens für verschiedene Säuren nicht denselben Wert haben, und zweitens nehmen sie mit zunehmender Verdünnung ab.

Dieser Mangel an Proportionalität zwischen Inversionsgeschwindigkeit und H-Ionenmenge ist schon von **Ostwald**[9]) bei seinen ersten Messungen über diesen Gegenstand erkannt worden. So fand letzterer, dass z. B. eine 0·5 normale Salzsäure 6·07 mal so schnell invertiert als eine 0·1-normale Salzsäure, obgleich erstere nur 4.67 mal so viel H-Ionen enthält als die letztere. Auch bei den organischen Säuren zeigt sich, dass

---

[1]) Vergl. Seite 175.

[2]) Kohlrausch, Wied. Ann. **26**, 170 (1885).

[3])—[7]) Ostwald, Diese Zeitschr. **3**, 170 (1889).

[8]) Die Bernsteinsäure sowohl als die Essigsäure sind auch von Trevor (l. c. 333) gemessen worden. Die in Klammern beigefügten Zahlen habe ich aus seinen Inversionskonstanten berechnet. Die Übereinstimmung der Zahlen ist gut.

[9]) Journ. f. prakt. Chemie **31** (1885).

die H-Ionen einer konzentrierteren Lösung (im Verhältnis ihrer H-Ionenmenge) schneller invertieren als die H-Ionen einer verdünnteren Lösung.

Betrachten wir nun die Konstanten der Salzsäure bei grossen Verdünnungen in obiger Tabelle, so finden wir, dass dieselben (mit Ausnahme der ersten, $v = 200$) innerhalb der Versuchsfehler konstant bleiben. Die Proportionalität ist hier, im Gegensatz zu den konzentrierteren Lösungen, eine genauere geworden. Diese Resultate bestätigen die vor kurzem veröffentlichten Resultate Palmaers über die Inversionsgeschwindigkeit der Salzsäure bei 60°. Palmaer[1]) fand, dass von der Verdünnung $v = 100$ an die Inversionsgeschwindigkeit der H-Ionenmenge genau proportional ist. Er prüfte diesen Fall bis $v = 1000$. Bei meinen Messungen (bei 100°) habe ich die Verdünnung bis $v = 1600$ getrieben, und auch hier herrscht, wie wir gesehen haben, noch genaue Proportionalität. Aus dieser beachtenswerten Übereinstimmung bei verschiedenen Temperaturen möchte ich den Schluss ziehen, dass genaue Proportionalität zwischen Inversionsgeschwindigkeit und H-Ionenmenge erst dann eintritt, nachdem die Säure vollkommen dissociiert ist[2]). Ich glaube deswegen, dass meine Zahl 16·48 für $v = 200$ in Tabelle 4 (u. 5) wegen der schwierigen Messung zu hoch geraten ist.

Aus der Thatsache, dass eine nur teilweise dissociirte Salzsäure schneller invertiert als ihrer H-Ionenmenge entspricht, müssen wir schliessen, dass entweder der undissociierte Anteil die Wirkung der H-Ionen erhöht oder dass die undissociierte Säure auch invertiert.

Von Arrhenius[3]) ist nun der Einfluss von undissociierten schwachen Säuren auf die Inversionskonstante der Salpetersäure ($v = 20$) studiert worden. Aus den Resultaten ist zu ersehen, dass auch diese, obgleich nur in geringem Masse, eine Erhöhung der Konstanten bewirkt haben[4]). Es ist, den Zahlen der Arrheniusschen Tabellen[5]) zufolge, nicht zu verkennen, dass die beschleunigende Wirkung dieser undissociierten organischen Säuren auf die Inversionsgeschwindigkeit der Salpetersäure sich nach ihren Affinitätsgrössen (nach

---

[1]) Diese Zeitschr. 22, 504 (1896).

[2]) Bei $v = 10$ fand Palmaer die Konstante 10·3% höher, als der H-Ionenmenge entspricht, was ja auch zu erwarten ist, denn bei $v = 10$ ist die Salzsäure nur etwa 94% dissociiert.

[3]) Diese Zeitschr. 4, 237 (1889).

[4]) Dass die Dissociation der zugesetzten schwachen Säure nicht ganz zurückgedrängt wird, ist in Rechnung gezogen.

[5]) loc. cit. 237.

der Ionisierungstendenz ihren Anionen) ordnet. Die procentische Zunahme der Konstanten infolge des Zusatzes der undissociierten Säure beträgt, für ein Grammäquivalent derselben berechnet[1]), für Ameisensäure 13·2, Essigsäure 11·7, Propionsäure 9·2, Buttersäure 6·7 und Bernsteinsäure 9·9. Obgleich die letzten beiden Säuren eine Abweichung zeigen — die Wirkung ist etwas geringer, als der Ionisierungstendenz entspricht — möchte ich diese Regelmässigkeit bei Ameisen-, Essig- und Propionsäure doch nicht dem Zufall zuschreiben.

Wir sehen somit, dass auch Elektrolyte in nichtdissociiertem Zustande die Inversionsgeschwindigkeit einer Säure erhöhen.

Wie aus den Versuchen von Spohr[2]) und Arrhenius[3]) hervorgeht, wird die Inversionsgeschwindigkeit einer starken Säure durch Zusatz ihres Neutralsalzes ganz beträchtlich erhöht. Arrhenius bemerkt hierzu in seiner Abhandlung:

„Was bei der Betrachtung dieser Ziffern am meisten ins Auge springt, ist die ausserordentlich viel grössere Wirkung der Elektrolyte als der Nichtelektrolyte. Während im günstigsten Falle die Wirkung von 0·4-norm. Lösung (bei Ameisensäure) 5 % beträgt, ist die kleinste Einwirkung von einem 0·4 äquivalenten Elektrolyten (Strontiumchlorid) 20 %. Dieser Umstand zeigt, dass die Ionen eine ausserordentlich viel kräftigere Wirkung ausüben als die nichtdissociierten Teile.“

Dieser Schlussfolgerung von Arrhenius, die kräftigere Wirkung von Neutralsalzen ihrem Ionenzustande zuzuschreiben, möchte ich mir erlauben, eine andere Betrachtung entgegenzusetzen, welche, wenn sie diese rätselhaften Erscheinungen auch nicht völlig erklärt, letztere indessen vielleicht unter einfache Gesichtspunkte zu stellen vermag.

Ich glaube nämlich annehmen zu dürfen, dass die Inversionsbeschleunigung lediglich abhängig ist von der Affinitätsgrösse der betreffenden Säure des Neutralsalzes, unabhängig aber von dem Dissociationsgrad des Neutralsalzes selbst. Und zwar wird die beschleunigende Wirkung eines Neutralsalzes (ich rechne hierzu auch undissociierte Säuren) um so grösser sein, je stärker die Säure desselben ist.

---

[1]) Die Arrheniusschen Versuche sind angestellt worden, indem er die Einwirkung von etwa 0·4-normaler undissociierter Säure auf 0·05-normale Salpetersäure mass.

[2]) Journal für prakt. Chemie (2) **31**, 32 (1885); **33**, 265 (1886); Diese Zeitschrift **2**, 194 (1888). (Die ersten Versuche hierüber stammen von Löwenthal und Lenssen, Journ. f. prakt. Chemie **85**, 321.)

[3]) Diese Zeitschr. **4**, 237.

Den Inhalt dieses Satzes möchte ich vorläufig nur als Vermutung hinstellen; erst weitere experimentelle Untersuchungen über diesen Punkt werden ergeben, ob er allgemein gültig ist. Ich führe jetzt einige Fälle an, welche mich zu der Ansicht, wie sie im obigen Satze ausgesprochen ist, veranlasst haben.

Dass die Inversionsbeschleunigung nicht direkt abhängig ist von dem Dissociationsgrade des Neutralsalzes selbst (wie Arrhenius annimmt), schliesse ich aus folgender Thatsache. Weiter oben haben wir gesehen, dass genaue Proportionalität zwischen Inversionsgeschwindigkeit und H-Ionenmenge bei der Salzsäure erst dann eintritt, wenn dieselbe ganz dissociiert ist, d. h. nach etwa $v = 100$ Litern. Bei grösseren Konzentrationen sind die Konstanten $(c:m)$ stets grösser, als der H-Ionenmenge entspricht, und zwar um so grösser, je konzentrierter die Lösung ist, d. h. je mehr undissociierte Säure zugegen ist. Um dies numerisch zeigen zu können, führe ich die Messungen Ostwalds[1]) und Palmaers[2]) für verschiedene Verdünnungen der Salzsäure an. Die Konstanten Palmaers, welche in seiner Abhandlung sich auf 60° beziehen, habe ich zum besseren Vergleich mit den Ostwaldschen Zahlen, durch eine einfache Proportion (bei $v = 100$) auf 25° umgerechnet, das Verhältnis bleibt dabei ja dasselbe. Die Zeichen haben die übliche Bedeutung. „c" ist die von Ostwald gefundene Inversionskonstante (mal 10^4), „m" ist der Dissociationsgrad bei der betreffenden Verdünnung, und endlich $c:m$ das Verhältnis der Inversionsgeschwindigkeit zu der jeweiligen H-Ionenmenge, welches Verhältnis in dieser Abhandlung allgemein als Proportionalitätskonstante bezeichnet wird.

Tabelle 6.

Proportionalität zwischen Inversionsgeschwindigkeit und der H-Ionenmenge bei verschiedenen Verdünnungen der Salzsäure.

(Messungen von Ostwald und Palmaer.)

	v	c	m	$\frac{c}{m}$	
Ostwald	2	41·0	0·877	46·8	48% höher (46·8 gegen 31·5)
„	10	33·4	0·943	35·4	12·4% höher (35·4 gegen 31·5)
Palmaer	10	—	—	35·1	
Ostwald	100	31·3	0·993	31·5	
Palmaer	100·5	—	—	(31·5)	
„	142·0	—	1·000	31·5	
„	200·0	—	„	31·4	
„	487·2	—	„	31·2	
„	1124·0	—	„	31·3	

[1]) Journ. f. prakt. Chemie (2) **31**, 313.
[2]) loc. cit. 504.

Diese Tabelle drückt das aus, was ich vorher gesagt habe: erst nach $v = 100$, wo die Säure praktisch ganz dissociiert ist, bleibt $c:m$ konstant, und der wahrscheinliche Wert der Proportionalitätskonstanten (bei 25°) ist 31.5×10^{-4}; die Abweichungen von diesem Werte bei grösseren Verdünnungen betragen weniger als 1%. (Trevor hat somit für die Berechnung des Temperaturkoëffizienten einen etwa 40% höheren Wert angenommen, indem er die Ostwaldschen Zahlen bei $v = 100$ als zu niedrig betrachtete[1]).)

Betrachten wir dagegen die konzentrierteren Lösungen in der Tabelle 6, so finden wir, dass bei $v = 10$ der undissociierte Anteil der Salzsäure (6%) eine Inversionsbeschleunigung von 12·4%, und bei $v = 2$ der undissociierte Anteil (12%) eine solche von 48% hervorgerufen hat[2]). Bemerkenswert ist die Übereinstimmung der Zahlen $\frac{c}{m}$ Ostwalds und Palmaers bei $v = 10$, obgleich die Konstanten bei verschiedener Temperatur (25 und 60°) bestimmt sind, woraus hervorgeht, dass die Unabhängigkeit der Inversionsbeschleunigung von der Temperatur, wie das Spohr[3]) und Arrhenius[4]) bei den Neutralsalzen gefunden haben, auch für die undissociierte Salzsäure gilt.

Einen direkten Vergleich zwischen der Inversionsbeschleunigung der undissociierten Salzsäure mit der der Chloride anzustellen, ist leider jetzt unmöglich, da solche Mengenverhältnisse, wie sie unten[2]) angegeben, weder in der Spohrschen noch in der Arrheniusschen Abhandlung gemessen sind. Aus dem Vergleich mit den existierenden Zahlen geht jedoch unzweifelhaft hervor, dass die Wirkung der undissociierten Salzsäure um vieles grösser ist als die der Chloride.

Durch diese Thatsache wäre somit erwiesen, dass im Gegensatz zu der Arrheniusschen Anschauung auch undissociierte Elektrolyte imstande sind, eine grosse Inversionsbeschleunigung hervorzurufen, weswegen ich schliesse, dass diese nur von der Ionisierungs-

---

[1]) loc. cit. 334.

[2]) d. h. auf äquivalente Mengen in einem Liter bezogen:

(dissociiert)		(undissociiert)		
0·094-norm. HCl	+	0·006-norm. HCl	=	12·4% Erhöhung
0·44 -norm. HCl	+	0·06 -norm. HCl	=	48 % Erhöhung.

[3]) Journ. f. prakt. Chemie (2) **32**, 51 und 55 (1885).

[4]) loc. cit. 240.

fähigkeit des Anions, nicht aber (oder wenigstens in geringerem Masse) von dem wirklichen Dissociationsgrad des Elektrolyten abhängt[1]).

Was nun die anderen starken Säuren *HBr*, *HJ* und HNO_3 betrifft, so gilt hier dasselbe, wie bei der Salzsäure. Auch bei diesen beschleunigt die undissociierte Säure[2]) annähernd in demselben Masse, wie die undissociierte Salzsäure, was auch zu erwarten ist, denn die Ionisierungstendenz der Anionen *Br*, *J* und NO_3 ist annähernd die des *Cl*-Ions.

Ich habe soweit gezeigt, dass die beschleunigende Wirkung der undissociierten Propion-, Essig-, Ameisen- und Salzsäure (auch Salpetersäure u. s. w.) sich nach den Affinitätsgrössen der Säuren, oder besser gesagt, nach der Ionisierungstendenz ihrer Anionen ordnet. Es bliebe jetzt noch übrig, experimentell nachzuweisen, welche beschleunigende Wirkung (undissociierte) Säuren und Salze haben, deren Anion eine mittlere Ionisierungstendenz hat. Erst weitere Arbeiten über diesen Gegenstand werden darlegen können, ob die von mir ausgesprochene Vermutung in vollem Umfange richtig ist.

Ich unterlasse nicht, bei dieser Gelegenheit nochmals darauf hinzuweisen, dass auch bei meinen Untersuchungen über die invertierende Wirkung von Neutralsalzen (ohne Säure!) sich ergeben hat, dass ein Salz desto schneller invertiert, je stärker seine Säure ist, dass also auch hier die Wirkung sich nach der Ionisierungstendenz des Anions[3]) ordnet (vergl. Seite 162 und 164 dieser Abh.).

Nun zurück zu Tabelle 5. Wir sehen hier, dass die Proportionalitätskonstante $\left(\frac{c}{m}\right)$, welche aus den Inversionskonstanten der organischen

[1]) Ich halte es indessen für notwendig hinzuzufügen, dass einige Thatsachen für die Arrheniussche und gegen meine Betrachtungsweise sprechen. Denn meiner Anschauung gemäss müssten z. B. sämtliche Chloride, ob viel oder wenig dissociiert, die gleiche Inversionsbeschleunigung hervorrufen. Obgleich dies im allgemeinen bei den Arrheniusschen Resultaten zutrifft, macht $HgCl_2$ eine Ausnahme. $HgCl_2$ ist wenig dissociiert, und auch die Inversionsbeschleunigung dieses Salzes ist sehr gering. Die Beschleunigung scheint also in diesem Falle von dem Dissociationsgrad des Salzes abzuhängen. — Auch $SrCl_2$ zeigt eine geringere Beschleunigung als die anderen Chloride.

[2]) Wovon man sich durch Division der Ostwaldschen Inversionskonstanten (Journ. f. pr. Chemie **31**, 312) mit dem Dissociationsgrad leicht überzeugen kann.

[3]) Nach diesen Ergebnissen urteilend, wäre man wohl geneigt, anzunehmen, dass die (undissociierten) Säuren und Neutralsalze auch in Gegenwart von *H*-Ionen eine selbständige Inversion bewirken, anstatt nur eine beschleunigende Wirkung auf die *H*-Ionen auszuüben, wie dieser rätselhafte Einfluss bis jetzt gedeutet wurde.

Säuren berechnet sind, auch mit zunehmender Verdünnung abnehmen. Es ist bei diesen schwachen Säuren natürlich unmöglich, experimentell nachzuweisen, ob auch hier, analog der Salzsäure, nach vollständiger Dissociation eine strenge Proportionalität eintritt. Wir ersehen aber aus den Zahlen, dass die undissociierten organischen Säuren von viel geringerem Einfluss sind als die undissociierte Salzsäure (in Tab. 6); denn bei den organischen Säuren nehmen die Konstanten $\left(\frac{c}{m}\right)$ mit zunehmender Verdünnung nur sehr langsam ab, oder rationeller ausgedrückt, sie nehmen mit steigender Konzentration nur wenig zu. Das geringe Versuchsmaterial der Tab. 5 ist indessen nicht genügend, um daraus endgültige Schlüsse zu ziehen. — Was die Konstante $\frac{c}{m}$ der verschiedenen Säuren anbelangt, so ist es auffallend, dass die der Phtal- und Salicylsäure annähernd gleich sind. Dasselbe gilt für Essig- und Propionsäure, obgleich bei diesen die Konstanten $\frac{c}{m}$ etwa 12 % niedriger sind als bei den beiden aromatischen Säuren. Wovon dieser auffällige Unterschied abhängt, darüber lässt sich mit Bestimmtheit wohl nichts sagen; man kann nur vermuten, dass die Dissociation der Essig- und Propionsäure bei 100° geringer ist als bei 25°.

Erst zum Schluss dieser Betrachtungen komme ich auf den eigentlichen Zweck der Messung der organischen Säuren zurück. Es wurde versucht, festzustellen, welche Inversionskonstante (bei 100°) einer vollständig dissociierten Säure entspricht. Aus den vorhergehenden Erörterungen haben wir die Überzeugung gewonnen, dass die Verhältnisse bei der Zuckerinversion ausserordentlich verwickelt liegen, und dass noch viele Punkte experimentell bearbeitet werden müssen. Ich habe dieselben in der gegenwärtigen Arbeit, um die eigentlichen Untersuchungen — die H-Ionendissociation der sauren Salze — nicht zu kurz kommen zu lassen, nur streifen können.

Als Proportionalitätskonstante habe ich daher, mich nach den (sicherlich zuverlässigsten) Zahlen der Salzsäure richtend, die runde Zahl 16·00 angenommen. Sämtliche (Wasserstoff-) Dissociationsgrade sind demnach berechnet durch Division der Inversionskonstanten mit 16·00.

6. Einiges über die Versuchsfehler.

Als Schluss des allgemeinen Teiles dieser Abhandlung bespreche ich kurz die Genauigkeit der Messungen mittels der Zuckerinversion bei 100°.

Der Beobachtungsfehler beim Ablesen des Polarisationswinkels ist sehr klein; nach einiger Übung kann man, wenn die Lösung nicht allzu trübe ist, sicherlich auf 1—2 Minuten genau ablesen[1]). Der Fehler, welcher durch ein mögliches Schwanken der Temperatur des Dampfbades verursacht wird, kann Tabelle 2 zufolge, nur gering gewesen sein; dasselbe gilt für den 25° Thermostaten.

Von den sauren Salzen konnte ich gewöhnlich nur 100 ccm einer $^1/_{32}$ mol. oder $^1/_{64}$ mol. Lösung herstellen, da ich von den meisten, zum Teil sehr wertvollen Säuren sehr wenig besass. Der Titrationsfehler kann jedoch bei den Säuren, die sich scharf titrieren liessen, kaum 1—2 $^0/_{00}$ überschritten haben; die benutzte Natronlauge[2]) war so verdünnt (etwa $^1/_{13}$-normal), dass für 100 ccm einer $^1/_{64}$ mol. Lösung ca. 20 ccm nötig waren[3]). Die sauren Salze derjenigen Säuren, welche sich unscharf titrierten (Camphoronsäure und mehrere Malonsäuren) sind dargestellt, indem die berechnete Menge Natronlauge hinzugefügt wurde. Sämtliche Säuren wurden vorher im Exsikkator getrocknet mit Ausnahme der krystallwasserhaltigen Zitronensäure.

Dass bei dem Erhitzen im Dampfbade das Lösungsmittel nicht merklich verdampfte, und dass die verdünnten Säurelösungen nicht wahrnehmbar neutralisiert wurden, habe ich schon erwähnt[4])

Verschwindend klein sind die eben erwähnten Fehlerquellen gegen die, welche durch die Instabilität vieler Säuren bei 100° und hauptsächlich durch den im vorigen Kapitel besprochenen Mangel an Proportionalität zwischen Inversionsgeschwindigkeit und *H*-Ionenmenge verursacht wird. Besonders die Malonsäuren haben sich als recht undankbares Versuchsmaterial bewiesen; ihre Inversionskonstanten nehmen infolge von Kohlensäureabspaltung mit zunehmender Zeit beständig ab, so dass die Konstanten nach $t = 0$ extrapoliert werden mussten. Auf

---

[1]) Von dem störenden Einfluss der Birotation, der **Palmaer** (Diese Zeitschrift **22**, 497) bei seinen Messungen aufgefallen ist, habe ich nichts bemerken können, wahrscheinlich deshalb nicht, weil ich mich mit der Polarimeterablesung nicht zu beeilen brauchte (vergl. Seite 154).

[2]) Vergl. Seite 155 dieser Abhandlung.

[3]) Welche Änderung der Inversionskonstanten durch einen Über- oder Unterschuss von Natronlauge verursacht wird, zeigen folgende Zahlen:

			Inversionskonstante
$^1/_{64}$ mol Bernsteinsäure	+ 49 %	Natronlauge	: 0·0168
„ „	+ 50	„	: 0·0150 (saures Salz)
„ „	+ 51	„	: 0·0142

[4]) Vergl. Seite 158 dieser Abhandlung.

grössere Genauigkeit können die so erhaltenen Werte natürlich keinen Anspruch machen (wegen des Näheren verweise ich auf S. 223ff).

Die Hauptfehlerquelle, die alle Säuren betrifft, ist sicherlich der Mangel an Proportionalität zwischen Inversionsgeschwindigkeit und *H*-Ionenmenge. Wieviel die Genauigkeit der *H*-Dissociationskonstanten der sauren Salze hierdurch beeinträchtigt wird, darüber lassen sich nur Vermutungen aussprechen. Nach den Betrachtungen im vorigen Kapitel dürfen wir indessen annehmen, dass die Messungen desto genauer sind, je geringer die Ionisierungstendenz des Anions des sauren Salzes ist, d. h. je schwächer das erste Wasserstoffatom ist. Die sauren Salze der stärkeren Säuren werden wahrscheinlich stärker invertieren, als ihrer *H*-Ionenmenge entspricht.

Bei den sauren Salzen der schwachen Säuren dürfte die Fehlergrenze etwa 5% betragen; für die der starken Säuren (inklusive Malonsäuren) wird eine mögliche Abweichung von 10% wohl kaum zu niedrig geschätzt sein. Jedoch will ich erwähnen, dass die Gesetzmässigkeiten, welche bei den sauren Salzen homologer Reihen und verschiedener substituierter Säuren gefunden wurden, darauf schliessen lassen, dass die Messungen doch genauer sind, als ich vermutet habe.

(Fortsetzung und Schluss folgt im nächsten Heft.)

Referate.

1. Ein Beitrag zur Selbstentzündung von pflanzlichen Nähr- und Futterstoffen von Friedr. Hoffmann (Wochenschrift f. Brauerei Nr. 35, 36, 37. 1897). Die wesentlichsten Gesichtspunkte, nach welchen die Versuche in dieser Arbeit angestellt wurden, sind folgende:

1. Es musste festgestellt werden, bis zu welchem Grade sich Kleie ohne äussere künstliche Wärmezuführung erwärmen kann. Diese Selbsterhitzung findet statt durch Gärung und Atmung.

Die Gärungen wurden in einem durchlochten Blechcylinder von 25 cm Durchmesser und 40 cm Höhe angesetzt, welcher rings mit Watte umgeben in einem Kasten von etwa $^1/_4$ Kubikmeter Inhalt stand. Es wurde ein Teil der Kleie mit kaltem oder, um von vornherein den thermophilen Organismen das Übergewicht zu erteilen, mit heissem Wasser angerührt und ringsum von trockner Kleie umgeben, in das Blechgefäss gethan. Die Temperatur stieg im günstigsten Falle nicht höher als 56°. In allen Fällen war Bakteriengärung eingetreten. Bei grösseren Mengen und passenderen Bedingungen wäre die Temperatur zweifellos höher gestiegen.

In Bezug auf die Atmung wurde festgestellt, dass etwas angefeuchtete Kleie Sauerstoff absorbiert und Kohlensäure ausatmet. Dieser Stoffwechsel steigert sich mit der Temperatur bis etwa 85° und hört unter 90° plötzlich auf.

Die Wärmeentwicklung durch diese beiden Wärmequellen in grossen, schlechtleitenden Haufen kann man sich wie folgt vorstellen:

Durch die Atmung der Kleie wird Wasser erzeugt. Wird dieses an irgend einer Stelle zum Tropfen kondensiert, so kann dieser Tropfen der Herd einer Mikrobenentwicklung werden. Das Wachstum und die Vermehrung der kleinen Lebewesen ist ebenfalls von einer Wasserausscheidung begleitet, welche wiederum anderen Individuen das Fortkommen erleichtert. Man muss annehmen, dass die Bakterien, von einem Centrum ausgehend, sich entwickeln, durch den Lebensprozess Wärme erzeugen und sich radiär vor der selbstgebildeten Wärme zurückziehen. Hierdurch ziehen sie immer grössere Kugelschalen in Mitleidenschaft und verhindern zugleich, dass die im Centrum gebildete Wärme entweichen kann.

2. Es musste festgestellt werden, bei welcher niedrigsten Temperatur Selbstentzündung von Kleie stattfinden kann.

A. Versuche mit äusserer Wärmezuführung.

$^1/_2$ kg Kleie wurde fest in einen Leinwandsack gestopft und in einem Trockenschrank mehrere Stunden erwärmt. Die Entzündung trat zwischen 144 und 170° ein. Die Proben entzündeten sich im Innern in der Nähe der aufliegenden Fläche und verbrannten bis auf eine dünne äussere Hülle. In mehreren Fällen entzündeten die Proben sich erst, als das Gas schon einige Zeit abgestellt war.

Die Versuche, welche mit etwa 1 kg Kleie in Pappkästen angestellt wurden, nahmen denselben Verlauf. Die Temperatur wurde in diesen Fällen in der Kleie und im Schrank gemessen und es zeigte sich, dass die Kleie wegen ihrer schlechten Wärmeleitungsfähigkeit nur sehr langsam die Temperatur des Trockenschrankes annimmt. In einem Falle trat Selbstentzündung ein, als bei einer Temperatur von 87° in der Kleie das Gas abgedreht worden war. In einem andern Falle trat Selbstentzündung ein, als die Temperatur in der Kleie, wenigstens in der Gesamtmasse, nicht viel über 75° gewesen sein konnte. In beiden Fällen wird die Temperatur an einzelnen, wenn auch noch so kleinen Stellen, höher gewesen sein, von wo aus die Selbstentzündung stattfand. Die Versuche bewiesen aber, dass die Kleie schon bei Temperaturen, welche beträchtlich unter der Siedetemperatur des Wassers liegen, pyrophor sein kann, während sie bekanntlich unter anderen Verhältnissen sehr schwer entzündlich ist.

Bei aufgehängten Säcken, wo die Wärme sich der Kleie langsamer mitteilte, trat die Selbstentzündung erst bei Temperaturen von mehr als 170° ein. Auch hier erfolgte die Entzündung mitunter, nachdem die Gasflammen abgestellt waren.

B. Versuche mit innerer Wärmequelle.

Nach einigen Fehlversuchen wurde die innere Wärmequelle durch eine Glühlampe gebildet, indem der hindurchtretende Strom durch eine aussen befindliche Lampe und einen Rheostaten reguliert wurde. Die Glühlampe wurde so befestigt, dass sie mitten in einen mit Kleie gefüllten Kasten hineinreichte. Ein Thermometer, dessen Kugel sich dicht an der Lampe befand, zeigte die Temperatur an. Bei täglich einmaliger Steigerung der Stromstärke stieg die Temperatur in den ersten Tagen regelmässig. Aber bei einer Schaltung, wo die Temperaturhöhe 130—140° betragen sollte, stieg die Temperatur plötzlich über 200°. Die Kontrolle wurde mit Kreidepulver gemacht, welches ein ähnliches Wärmeleitungsvermögen besitzt, wie die Kleie und die plötzliche Steigerung nicht zeigt.

3. Es musste festgestellt werden, ob die aus Kleie entstehende Kohle pyrophor ist oder nicht.

Wenn ein Kolben von 200 ccm Inhalt fest mit Kleie gestopft und vier bis sechs Stunden bei 230—250° erhitzt wird, so bildet die verkohlte Kleie eine feste Kugel, welche beim Zerschlagen des Kolbens sich entzündet und sehr langsam bis auf eine dünne Haut verbrennt. Eine Flamme entsteht nur beim lebhaften Anblasen. Die äussere Schicht leitet sehr schlecht, so dass man die innen brennende Kugel bequem in der Hand halten kann. Wenn man die pyrophore Kohle unter Verschluss abgekühlt hat, und sie dann einige Zeit mit einer Lösung von Jod-Kalium-Stärke stehen lässt, so nimmt die Lösung unter Umständen eine tief blaue Färbung an. Ob diese Reaktion durch Ozonbildung oder durch sonstige Aktivierung des Sauerstoffs erfolgt, ist nicht festgestellt worden.

Aus den Erläuterungen sei noch folgendes hinzugefügt.

Wenn im Innern eines grossen Haufens von Kohlehydraten, woraus auch die Kleie der Hauptsache nach besteht, ein Teil verbrennt und dem Rückstande die dadurch gebildete Wärmemenge mitteilt, so kann die Temperatur im Innern theoretisch fast auf 2000° steigen. Andererseits wird auch bei der nicht unwahrscheinlichen Annahme, dass Kohlehydrate nach der Gleichung $C_6H_{10}O_5 = 3C_2 + 5H_2O$ in Kohle und Wasser zerfallen, ebenfalls so viel Wärme entwickelt, dass die Temperatur theoretisch fast auf 700° gelangen kann, was sich aus der folgenden Berechnung ergiebt:

$$C_6H_{10}O_5 + 6\,O_2 = 6\,CO_2 + 5\,H_2O\,(\text{gasförmig}) + 6220\ K$$
$$6\,C + 6\,O_2 = 6\,CO_2 \qquad + 5760\ ,,$$

folglich $C_6H_{10}O_5 - 6\,C = 5\,H_2O + 460\ K$

Der Zerfall nach dieser Gleichung (welche vielleicht bei der Steinkohlen- oder Anthracitbildung eine Rolle spielt) ist deshalb wahrscheinlich, weil bei dem Versuch mit der Glühlampe während der plötzlichen Temperatursteigerung kein Dunst und ein kaum bemerkbarer Geruch auftrat, während die Kleie in der Nähe der Lampe total verkohlte. *F. Hoffmann.*

---

2. **Über nicht-umkehrbare Vorgänge. II. Gesetze der Widerstandsgrössen** von O. Wiedeburg (Wied. Ann. **62**, 652—679. 1897). Eine Fortsetzung der **24**, 563 referierten Arbeit. Als Grundlage der Betrachtungen dient das dort näher charakterisierte System der „Zustandsgleichungen", das dem zu behandelnden Körper zukommt und die gleichzeitigen Änderungen seiner verschiedenen Zustandsseiten in ihrer Beziehung zu einander darstellt. Mit Hilfe der Annahme, dass zwischen den konstanten Koëffizienten dieses Systems gewisse Reziprozitätsbeziehungen bestehen, lässt sich aus ihm die „Energiegleichung" des Körpers für den allgemeinen Fall nicht-umkehrbarer Vorgänge herleiten in der Gestalt:

$$dE = J\,dM + W\left(\frac{dM}{dt}\right)^2 dt + J'\,dM' + W'\left(\frac{dM'}{dt}\right)^2 dt + +,$$

wo die M, J, W die Quantitäts-, Intensitäts- und Widerstandsgrössen der verschiedenen Zustandsseiten bezeichnen. Der Einfluss, den benachbarte Körper bei ihren Zustandsänderungen aufeinander ausüben, ist nun dadurch völlig bestimmt, dass man für ein abgeschlossenes System einerseits die Gesamtenergie konstant setzt und andererseits die verschiedenen Quantitätsgrössen-Summen.

Bei obiger Herleitung der Energiegleichung ergiebt sich auch die Darstellung der Widerstandsgrössen durch die Konstanten und Variabeln der Zustandsgleichungen, und zwar bei Einführung neuer Beziehungen zwischen diesen Konstanten in der Form, dass jede Widerstandsgrösse von der zugehörigen Intensität unabhängig erscheint, z. B. der elektrische Widerstand vom elektrischen Potential.

In dem besonderen Fall, wo nur thermische und elektrische Eigenschaften nebeneinander berücksichtigt werden, ergiebt sich das Claususche Gesetz, dass der galvanische Widerstand reiner fester Metalle der absoluten Temperatur proportional, und entsprechend ein neues, dass das thermische Leitvermögen solcher Metalle umgekehrt proportional ihrem absoluten elektrischen Potential.

Im allgemeineren Fall zeigt sich jede Widerstandsgrösse additiv zusammengesetzt aus Teilen, die jeder einzeln von einer der „fremden" Intensitäten abhängen.

Durch rein formale Einführung der als Kohäsion zu bezeichnenden Eigenschaft lässt sich die Abhängigkeit des thermischen und elektrischen Leitvermögens der Metalle von ihrer „Härte" darstellen und daraus die nur angenäherte Gültigkeit des Clausiusschen Gesetzes erklären. Im Zusammenhang damit findet auch die „innere Reibung" der Metalle als eine dritte Widerstandsgrösse ihre Darstellung. *Wiedeburg.*

---

3. Über die Gestalt der Störung in einem Strahle des Sonnenlichtes von Ant. und Alb. Garbasso (Arch. Sc. phys. nat. (4), **4**, 1—8. 1897). Auf Grund der Entdeckung der multiplen elektrischen Resonanz durch de la Rive und Sarasin und der Thatsache, dass die von einem Herzschen Erreger ausgehenden Schwingungen sich analog dem weissen Licht verhalten, stellen sich die Verf. die Frage, ob sich nicht auch das Sonnenlicht auf eine Grunderregung einfacher Art zurückführen lässt. Unter Anwendung eines auf dem Fourierschen Theorem beruhenden Verfahrens, dessen Zulänglichkeit sie an einem einfachen Beispiele zeigen, kommen sie zu dem Ergebnis, dass man als Grundstörung im Sonnenlicht eine stark gedämpfte Schwingung von der Wellenlänge 0·00017 cm (dem Helligkeitsmaximum im Spektrum entspricht 0·00006 cm) ansehen kann.

W. O.

---

4. Der Vorgang der Sauerstoffaktivierung von W. P. Jorissen (Ber. **30,** 1951—1953. 1897). Der Aufsatz enthält einige Erörterungen bezüglich der Auffassung der Erscheinung; der Verf. vergleicht die beiden bisherigen Annahmen der Superoxydbildung und der Sauerstoffspaltung in Ionen und erörtert die beiderseitigen Gründe dafür und dagegen. *W. O.*

---

5. Die Isomeriearten bei den Homologen der Paraffinreihe von S. M. Losanitsch (Ber. **30,** 1917—1926. 1897). Die Abhandlung enthält Erörterungen über die Zahl der möglichen isomeren Paraffine nebst Formeln zu deren Berechnung.

W. O.

---

6. Experimentaluntersuchung über die Gashydrate von P. Villard (Ann. chim. phys. (7) **2,** 289—394. 1897). Nach einer geschichtlichen Einleitung über die Versuche der Gasverflüssigung und über die bei Gegenwart von Wasser sich bildenden Hydrate beschreibt der Verf. zunächst seine Apparate, unter denen sich mehrere anscheinend sehr zweckmässige Neukonstruktionen befinden. Zunächst werden Hähne beschrieben, welche auch bei sehr hohem Druck dicht sind, und kein Fett enthalten; sie bestehen aus gewöhnlichen Hähnen mit kegelförmigem Schraubenventil; statt der Stopfbüchse ist aber die Ventilkammer gegen die Mutter der Bewegungsschraube durch eine beiderseits angelötete Scheidewand aus weichem Kupfer abgedichtet, welche vermöge ihrer Nachgiebigkeit dem Ventil eine hinreichende Bewegung ermöglicht. Zwei solche Hähne lassen sich zu einem Dreiweghahn verbinden.

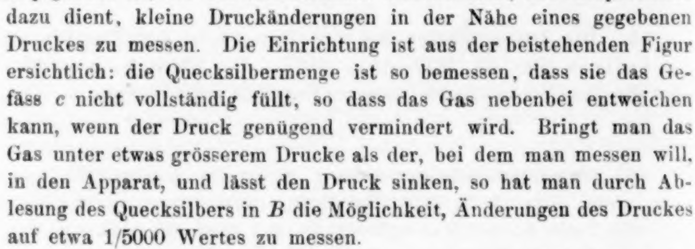
Als Dichtungsscheiben zwischen den durch Schrauben verbundenen verschiedenen Teilen der Apparate dient schwach amalgamiertes Blei; der Verf. weist darauf hin, dass man so viel als möglich löten soll, da man damit leicht völlige Dichtung erzielt.

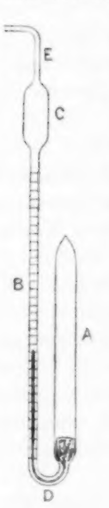
Um grössere Mengen Gas auf hohen Druck zu bringen, dient ein gewöhnlicher Apparat nach Cailletet, dessen Gasrohr so gross als möglich genommen wird. An der Spitze desselben befindet sich ein Dreiweghahn von der oben beschriebenen Art, der einerseits mit einem Gasometer verbunden ist, in dem sich der Gasvorrat unter 2·5 Atm. Druck befindet, andererseits zu den Versuchsröhren führt, deren gewöhnlich zwei nebeneinander vorhanden waren. Man füllt durch Zurückpumpen des Quecksilbers zunächst das Rohr der Cailletetschen Pumpe

mit dem Gas von 2·5 Atm., wobei ein elektrisches Signal erkennen lässt, wann der im Kompressionsblock befindliche Teil des Rohrs gefüllt ist, stellt dann die Hähne um und pumpt das Gas in das Versuchsrohr; diese Vorgänge werden nach Bedarf wiederholt.

Zwei neue Formen von Manometern sind gleichfalls beschrieben. Die erste geht bis 100 Atm., ohne dass die Empfindlichkeit in den verschiedenen Gebieten sehr verschieden ist. Sie besteht aus einem 1 m hohen *U*-Rohr. Der eine Schenkel ist fast kapillar und oben mit einer kleinen Erweiterung geschlossen; unten setzt sich gleichfalls eine Erweiterung an; der andere Schenkel besteht aus etwas weiterem Rohr. Die Abmessungen sind so getroffen, dass die untere Erweiterung neunmal grösser ist, als der Inhalt der Kapillare plus ihrer oberen Erweiterung, und dass der weitere Schenkel gleichen Inhalt hat, wie die Kapillare mit ihren Erweiterungen. Man füllt den Apparat in bekannter Weise mit Stickstoff, und macht für kleinere Drucke die Ablesungen im weiteren Schenkel. Bei 20 Atm. beginnt das Quecksilber in die Kapillare zu treten, und dann werden dort die Ablesungen gemacht. Bei 50 Atm. hat man unter diesen Bedingungen noch rund 8 mm für eine Atmosphäre; bei 100 Atm. ist die obere Erweiterung erreicht, und das Manometer giebt keine Ablesungen mehr.

Von vielfältiger Anwendung ist das metastatische Manometer, das nach einem ähnlichen Prinzip gebaut ist, wie das metastatische Thermometer, und entsprechend dazu dient, kleine Druckänderungen in der Nähe eines gegebenen Druckes zu messen. Die Einrichtung ist aus der beistehenden Figur ersichtlich: die Quecksilbermenge ist so bemessen, dass sie das Gefäss *c* nicht vollständig füllt, so dass das Gas nebenbei entweichen kann, wenn der Druck genügend vermindert wird. Bringt man das Gas unter etwas grösserem Drucke als der, bei dem man messen will, in den Apparat, und lässt den Druck sinken, so hat man durch Ablesung des Quecksilbers in *B* die Möglichkeit, Änderungen des Druckes auf etwa 1/5000 Wertes zu messen.





Dieser Apparat dient insbesondere dazu, die Graduierung der verschiedenen Manometer von Atmosphäre zu Atmosphäre in beliebig weitem Umfange zu bewerkstelligen; eine zweckmässige Methode hierfür, welche die Drucke unmittelbar in Quecksilberhöhen zu ermitteln gestattet, findet sich gleichfalls angegeben, doch würde ihre Beschreibung hier zu umständlich sein.

Die speziellen Untersuchungen bezogen sich zunächst auf Stickstoffoxydul. Für dieses ergaben sich die folgenden Dampfdrucke:

0°	+ 5°	+ 8°	+ 12°	+ 16°	+ 20°
30·75	34·8	37·4	41·2	45·3	49·4 Atm.

Komprimiert man Stickoxydul neben Wasser, so kann man sehr leicht bedeutende Überkaltungserscheinungen erhalten: das Hydrat bildet sich nicht, wenn auch der Druck weit über oder die Temperatur unter dem erforderlichen Wert ist. Alle die Umstände, welche die Überkaltung des Wassers aufheben, bringen auch die Bildung des festen Hydrats zuwege; insbesondere bildet es sich immer, wenn sich Eis ausscheidet. Bei Gegenwart von vorgebildetem Eise kann indessen der Druck über den Dissociationsdruck gebracht werden, ohne dass Krystallbildung eintritt. Heftiges Schütteln, zumal bei Gegenwart fester Körper, hebt oft die Überkaltung auf; dagegen wirkt das Hydrat nicht der Überkaltung des Wassers, bezüglich Eis entgegen.

Die Dichte des Hydrats ist 1·15 bei 0°; die Krystallform ist regulär, da die Krystalle unter allen Umständen ohne Wirkung auf das polarisierte Licht sind. Der Dissociationsdruck wurde wie folgt beobachtet:

— 9·1°	— 6·4°	— 4·7°	— 2·9°	— 1·3°	0°	+ 2·4°
3·6	4·8	5·8	7·0	8·4	9·7	12·4
+ 7·1°	+ 8·0°	+ 9·5°	+ 10·7°			
21·5	24·0	29·5	34·7 Atm.			

Bei 12° wird die Dissociationskurve von der Druckkurve des flüssigen Stickoxyduls geschnitten, die man auch bei Gegenwart von Wasser wegen der erwähnten Überschreitungserscheinungen bis 0° hinab verfolgen kann. Erhöht man den Druck bedeutend, so kann man das Hydrat bis 14° bei 250 Atm. verfolgen, wenn es mit reinem Stickoxydul in Berührung ist. Mischt man das Stickoxydul mit fremden Gasen, so steigt die Zersetzungstemperatur, wie die folgende Tabelle aufweist:

Temp. der Zersetzung	Druck			
	100%	15%	25%	50% Stickoxydul
12·9*	100 Atm.	—	—	—
13·6	160	100	90	120
14·0	200	—	—	—
14·2	250	—	—	—
15·0	—	220	210	250

Bei 600 Atm. kann man die Krystalle bis 17° beobachten.

In Berührung mit Wasser zerfällt das Hydrat, bis sich eine für die vorhandenen Verhältnisse gesättigte Lösung gebildet hat, wie dies allgemein von Roozeboom ausgesprochen worden ist.

Die Zusammensetzung des Hydrats war einigermassen schwierig zu ermitteln, indessen ergab sich mit ziemlicher Sicherheit die Formel $N_2O + 6H_2O$

Der Absorptionskoëffizient des Stickoxyduls im Wasser nimmt mit steigendem Druck ab (nicht zu); er hat unter 20.5 Atm. den Wert 1·05, während er bei einer Atm. gleich 1·3 ist. Wroblewski hat ähnliches für Kohlendioxyd beobachtet

Die Wärmeentwicklung bei der Bildung des Hydrats wurde bei 0° im Eiskalorimeter beobachtet und ergab sich zu 83 K für ein Mol, wenn es sich um die Ausscheidung des Hydrats aus der gesättigten Lösung des Gases handelt. Für gasförmiges Stickoxydul ist der Betrag 150 *K*. Die Lösungswärme wurde gleich 62 *K* gefunden, nahe dem Werte 67 *K*, der sich aus den obigen Zahlen berechnet.

Ganz ähnliche Untersuchungen wurden mit Kohlendioxyd durchgeführt, und ergaben vollkommen entsprechende Erscheinungen. Auch die Zusammensetzung ist $CO_2 + 6H_2O$. Die Bildungswärme aus der Lösung ist 83 *K*, aus dem Gase 149 *K*.

Ebenfalls ähnliche Verhältnisse ergeben Acetylen und Äthylen, die gleichfalls Hydrate bilden. Diese enthalten auch 6 Mol. Wasser und die Krystalle sind ohne Wirkung auf das polarisierte Licht. Die Dissociationsdrucke sind für beide Hydrate fast identisch; für Acetylen wurde gefunden;

0°	+ 4·6°	+ 7·0°	+ 9·6°	+ 15·0°
5·75	9·4	12·0	16·4	33·0

Für Äthylen:

0°	+ 7·2°	+ 9·6°	+ 12·3°	+ 15·0°	+ 17·0°
5·50	12·35	16·35	22·80	32·85	44·80

Die Bildungswärmen sind 101 und 154 K für Acetylen, und 154 K für Äthylen, wobei sich die letztere Zahl auf das Gas bezieht. Beide Bildungswärmen sind gleich (wie aus dem Zusammenfallen der Dissociationskurven mit Notwendigkeit folgt).

Bei schwefliger Säure hatte Roozeboom die Zusammensetzung des Hydrats auf 7 Wasser bestimmt; der Verf. giebt an, warum ihm 6 Wasser, entsprechend den anderen Hydraten, wahrscheinlicher ist. Insbesondere sind die Krystalle gleichfalls ohne Wirkung auf das polarisierte Licht, und ähneln überhaupt im Habitus durchaus denen der anderen genannten Hydrate. (Könnte es sich nicht um das Hydrat $H_2SO_3 + 6H_2O$ handeln?)

Für Chlormethyl verbessert der Verf. eine früher gemeinsam mit de Forcrand gemachte Angabe, dass das Hydrat 9 Wasser enthalte, dahin, dass auch diesem Hydrat die Formel mit 6 Wasser zukommt. Auch wurde nachgewiesen, dass dieses Hydrat in übersättigten Lösungen der anderen unmittelbar die Bildung von Krystallen hervorruft, sich also wie ein isomorpher Keim verhält.

Auch mit verschiedenen für gewöhnlich flüssigen organischen Verbindungen erhält man entsprechende Hydrate. So giebt Chloräthyl ein solches, das sich ganz wie das des Chlormethyls verhält und auch dieselben regulären Krystallformen zeigt, wie die anderen Stoffe dieser Klasse. Gleichfalls regulär krystallisierende Hydrate wurden erhalten mit Jodmethyl, Methylenchlorid, Chloroform, Äthylidenchlorid, Monochloräthylen, Schwefelkohlenstoff, Äthylenchlorid, Jodäthyl, Bromäthyl, Tetrachlormethan. Diese Hydrate entstehen indessen nicht anders, als wenn Flüssigkeit und Wasser nebst einem fremden, indifferenten Gase zusammengepresst werden. Der dazu erforderliche Druck steigt mit der Temperatur und hängt ausserdem von der Natur des Gases ab. Die Verhältnisse sind ähnlich denen, die beim Hydrat des Stickoxyduls geschildert worden sind.

Bezüglich dieses Einflusses eines fremden Gases erörtert der Verf. den Begriff der „Dissociationsdichte", indem er darauf hinweist, dass die übliche Bezugnahme auf den Druck willkürlich ist, indem ein Dissociationszustand, bei dem ein Gas entsteht, ebenso vollständig durch die Angabe der entsprechenden Gasdichte gekennzeichnet werden kann. (Der entsprechende Begriff der Konzentration ist schon lange von van't Hoff erfolgreich benutzt worden.) Auf Grund der Thatsache, dass auch eine verdampfende Flüssigkeit sich einen viel dichteren Dampf in einem stark verdichteten Gase giebt, als im leeren Raum (**23**, 373), deutet er die Thatsache des Beständigerwerdens der Hydrate durch gepresste Gase dahin, dass durch diesen Umstand eine grössere Dichte des gasförmigen Dissociationsprodukts erreicht werden kann, als ohne das fremde Gas, und dass dadurch das Existenzgebiet des Hydrats nach oben verschoben wird.

Es handelt sich hier offenbar um eine ziemlich zusammengesetzte Erscheinung. Durch den äusseren Druck des fremden Gases wird der Dampfdruck jedes flüchtigen Stoffes vergrössert, und zwar wird der Einfluss bei dem verflüssigten Gase, welches das Hydrat bildet, ein anderer sein, als beim festen Hydrat selbst. Dadurch muss schon eine Verschiebung des vierfachen Punktes, in welchem Gas, Flüssigkeit, Hydrat und wässerige Lösung nebeneinander bestehen können, stattfinden. Ausserdem kommt noch der spezifische Einfluss des fremden Gases (seine Lösewirkung) in Frage. *W. O.*

7. Über die Bildung von Estersäuren aus Säureanhydriden von R. Wegscheider (Sitzungsber. Wien Ak. **106**, Juli 1897, 15 S.). Der Verf. hatte schon früher darauf hingewiesen, dass bei der Einwirkung von Alkoholen auf Säureanhydride vorwiegend α-Estersäuren gebildet werden. In gleicher Weise verhalten sich, wie in der vorliegenden Arbeit gezeigt wird, Hemimellithanhydrosäure und Papaverinsäureanhydrid. Durch Salzsäure wird die Reaktion katalytisch beschleunigt, wahrscheinlich auch durch Natriummethylat.

Lässt man dagegen Natriummethylat einwirken, so giebt Hemipinsäureanhydrid neben der α-Verbindung bedeutende Mengen der β-Verbindung, und zwar von der letzten um so mehr, je mehr die Gegenwart von Alkohol und Wasser ausgeschlossen wird. (Es wurde sowohl in Benzol- und in Methylalkohollösung gearbeitet). Es ergab sich, dass die Estersäuren ein normales Reaktionsprodukt der Einwirkung des Natriumalkoholats sind; ob von den gleichzeitig entstehenden α-Estersäuren das gleiche gilt, konnte nicht festgestellt werden. Eine Umlagerung der β-Verbindung in die α-Verbindung durch Natriumalkoholat findet nicht statt.

W. O.

---

8. Versuche, die bei der elektrolytischen Trennung von Metallen ausgeschiedenen Metallmengen durch einen Elektrizitätszähler zu messen von H. Danneel (Zeitschr. für Elektrochemie **4**, 153—159. 1897). Wendet man zur elektrolytischen Trennung zweier Metalle nach dem Vorgange von Kiliani und Freudenberg Spannungen an, die zwischen denen der beiden Metalle liegen, so erfolgt die Ausscheidung des edleren (praktisch) vollständig, und die des weniger edlen gar nicht, und der Strom hört auf, wenn das erstere gefällt ist. Schaltet man in den Kreis einen Elektrizitätszähler, so würde man die ausgeschiedenen Metallmengen nach dem Faradayschen Gesetz berechnen können, wenn man auf irgend eine Weise die durchgegangene Elektrizitätsmenge misst.

Der Verf. beschreibt zunächst ein Quecksilbervoltameter, dessen Anode aus einem an einer Waage aufgehängten Quecksilbergefäss besteht, so dass man in jedem Augenblicke die durchgegangene Elektrizitätsmenge berechnen kann. Doch wird die Methode durch die Notwendigkeit, den Auftrieb zu berücksichtigen, etwas verwickelt.

Die Versuche, das angegebene Prinzip anzuwenden, führten zu keinem brauchbaren Ergebnisse, da immer ein Reststrom hinterblieb, welcher einen mit der Versuchsdauer zunehmenden Fehler bedingte. Dieser Reststrom wird auf Konvektion und die Mitbeteiligung des Wassers an der Elektrolyse zurückgeführt. *W. O.*

---

9. Elektrizität direkt aus Kohle. Einige Referate aus der Litteratur der letzten Jahrzehnte von W. Borchers (Zeitschr. f. Elektrochemie **4**, 129—136 und 165—171). Der Aufsatz enthält eine dankenswerte Darstellung der bereits sehr verschiedenartigen, in der Litteratur mitgeteilten Versuche, das in Rede stehende wichtige Problem zu lösen. *W. O.*

---

10. Über die elektrolytische Abscheidung des Nickels aus den wässerigen Lösungen seines Sulfats oder Chlorids von F. Förster (Zeitschr. f. Elektrochemie **4**, 160—165. 1897). Die Arbeit enthält im wesentlichen die Mitteilung, dass man Nickel in zähen und zusammenhängenden Blechen niederschlagen kann,

wenn man den Elektrolyt auf 50 bis 90° erwärmt. Am geeignetsten ist das Sulfat; beim Chlorid stört der Kohlenstoff, der aus den Anodenkohlen über kurz oder lang in den Elektrolyt übergeht; ist eine solche Verunreinigung eingetreten, so fällt das Nickel schwammig und in viel zu geringer Menge aus.

Erwähnenswert ist ferner, dass bei der Elektrolyse eisenhaltiger Nickelsulfatlösungen das Eisen sich in den ersten Niederschlägen anhäuft, während nach den Zahlen von Freudenberg (**14**, 229) das umgekehrte zu erwarten war. Indessen kann das Potential eines Metalls in einer Legierung sehr verschieden von dem des reinen Metalls sein, so dass die beiden Beobachtungen keinen notwendigen Widerspruch bilden. Andererseits hält es schwer, mit Nickel- und Eisensalzen eine wirklich umkehrbare Elektrolyse zu erhalten.

Auch Kobalt lässt sich unter gleichen Bedingungen wie Nickel gut und dicht abscheiden. *W. O.*

---

11. **Unsere Kenntnisse und Anschauungen über die elektrolytische Bildung der Überschwefelsäure** von F. Richarz (Ber. **30**, 1826—1827. 1897). Aus Anlass des von Nernst gehaltenen Vortrages (**24**, 557) ergänzt der Verfasser einige geschichtliche Unvollständigkeiten darin und weist auf frühere Arbeiten über die dort berührten Gegenstände hin. *W. O.*

---

12. **Vorarbeiten zu einer Untersuchung über Dampfdichtebestimmungen bei extremen Hitzegraden** von V. Meyer und M. von Recklingshausen (Ber. **30**, 1926—1935. 1897). Bei der genannten Ausgabe handelt es sich wesentlich um die Herstellung von gasdichten Gefässen, welche die hohen Temperaturen aushalten. Nach einigen Vorbemerkungen über die Anwendung von Platiniridium wird über Versuche mit Magnesit von Veitsch in Steiermark berichtet, welcher beim Brennen eine Magnesia giebt, die nicht nur sehr hohe Temperatur aushält, sondern sich auch dabei hart und dicht brennt. Die Formung der Magnesia geschieht durch Befeuchten mit einer gesättigten Lösung von Chlormagnesium, die sich nach einiger Zeit, schnell bei gelinder Wärme mit der Magnesia zu Oxychlorid verbindet, wobei die Masse ganz fest wird. Beim Brennen geht alles Chlor heraus und die Masse brennt sich unter starkem Schwinden hart.

Als Brennmaterial für den Ofen lässt sich Retortengraphit anwenden, der mit Sauerstoff aus Stahlbirnen angeblasen wurde. Auch konnten sehr hohe Temperaturen mit Wassergasöfen von J. Pintsch erzielt werden.

Es ist noch nicht gelungen, die geformten Dampfdichtegefässe gasdicht zu brennen, doch ist dies an Stücken bereits erreicht, und es sind Aussichten vorhanden, das technische Problem vollständig zu lösen. *W. O.*

---

13. **Über den zeitlichen Verlauf der Oxydation von Gasen durch Flüssigkeiten** von V. Meyer und E. Saum (Ber. **30**, 1935—1940. 1897). Es wurde Wasserstoff mit einer Kaliumpermanganatlösung in ein dickwandiges Reagensrohr gebracht, verschlossen und auf der Schüttelmaschine geschüttelt. Dann wurde es über einer gleichen Permanganatlösung geöffnet und der Gasverlust abgelesen. Es ergab sich eine konstante Reaktionsgeschwindigkeit von 1 ccm in 5 Minuten, die bei Lösungen von 5 und 2·5 Prozent Permanganat gleich war, bei 0·5 Prozent aber

sehr viel kleiner wurde. 1 ccm in 10 Minuten. Bei 0·1 Prozent wurde 1 ccm erst in einer Stunde aufgenommen. Kohlenoxyd wird schneller oxydiert, 2·4 ccm in 5 Minuten; Methan viel langsamer, 0·3 ccm in 5 Minuten. Äthan geht etwas langsamer, Propan und die höheren Homologen werden sehr langsam oxydiert.

Auch Silbernitrat und Silberoxyd werden durch Wasserstoff reduziert, aber sehr langsam; 1 ccm braucht einige Stunden. Ebenso verhält sich Silberoxyd. Das Licht war hierbei ausgeschlossen. *W. O.*

---

14. **Eine Vorrichtung zur Ablesung mit Spiegel und Skala** von H. Kamerlingh Onnes (Comm. Phys. Lab. Leiden **25**, 10 S. 1896). Es handelt sich um eine Beleuchtungseinrichtung, die folgendermassen angeordnet ist. Die Skala besteht aus durchsichtigem Glase; hinter ihr befindet sich ein Hohlspiegel von grossem Halbmesser, und eine Lampe wird so aufgestellt, dass das Bild der Flamme in den Spiegel des Instruments fällt. Dann erscheint das Gesichtsfeld des Fernrohrs hell erleuchtet, und die schwarzen Striche auf der durchsichtigen Skala heben sich ungemein deutlich heraus, so dass man die Bruchteile auch bei kleinen Skalenteilen sehr gut schätzen kann.

Die praktische Ausführung des Prinzips gestaltet sich derart, dass an Stelle des ganzen Hohlspiegels Streifen eines solchen gebraucht werden, die der Länge nach aus mehreren Stücken zusammengesetzt sind. Bei der Breite der gewöhnlichen Beleuchtungsflammen kommt es auf eine genaue optische Orientierung wenig an. Da ferner der Lichtverlust sehr klein ist, so erhält man mit verhältnismässig schwachen Lichtquellen sehr bedeutende Helligkeit, so dass man auch bei Tage die Beleuchtung vorteilhaft benutzen kann.

Die Abhandlung enthält ausserdem eine Anzahl praktischer Einzelheiten bezüglich der Aufstellung der Ablesevorrichtung, die indessen ohne die Abbildungen nur umständlich beschrieben werden könnten. *W. O.*

---

15. **Experimentelle Untersuchungen der elektrochemischen Aktinometer** von H. Rigollot (Journ. de Physique (3) **6**, 520—525, 1897, nach Ann. de l'Université de Lyon, Mai 1897). Die Apparate bestanden aus Probierröhren, die aussen geschwärzt waren, und deren Schwärze längs einer Geraden fortgenommen war. Sie enthielten den Elektrolyt, gewöhnlich eine einprozentige Lösung eines Alkalisalzes und zwei metallische Elektroden in Gestalt schmaler langer Platten.

Die Lichtempfindlichkeit der mit verschiedenen Verbindungen bedeckten Metalle ist ausserordentlich verschieden und hängt auch bei denselben Stoffen sehr von dem besonderen Zustande der Oberfläche ab; so können oxydierte Kupferelektroden elektromotorische Kräfte unter gleichen Bedingungen zeigen, die zwischen 50 und 2000 Mikrovolt wechseln.

Im Spektrum zeigt jedes Aktinometer für bestimmte Strahlen ein Maximum. Der Wert dieses Maximums hängt, wie erwähnt, von dem Zustande der Elektrode ab, die Lage desselben ist aber für gleiche chemische Zusammensetzung dieselbe.

Färbt man die Elektroden mit den zur Sensibilierung der photographischen Platten gebräuchlichen Farbstoffen, so erhält man Aktinometer, die empfindlicher sind, als die ungefärbten. Die Art des Einflusses hängt nicht vom Elektrolyt ab, und es scheint, dass durch eine gegebene Färbung alle Elektroden von gleicher

chemischer Zusammensetzung, wenn sie auch im ungefärbten Zustande verschieden empfindlich waren, auf den gleichen, und zwar höchsten Grad der Empfindlichkeit gebracht werden. Die Elektroden erhalten dadurch ein anderes Empfindlichkeitsmaximum, das aber nicht mit dem Absorptionsgebiet des Farbstoffes zusammenfällt (wie dies auch bei Bromsilberplatten gefunden worden ist), sondern bei grösseren Wellenlängen liegt. Von der Natur der Kupferverbindung, die man gefärbt hat, hängt die Lage dieses Maximums nicht ab, sondern nur von der Natur des Farbstoffes.

Nachstehend folgt ein Verzeichnis der Empfindlichkeitsmaxima der verschiedenen untersuchten Aktinometer.

Wellenlänge in μ	Elektrode
1. 040	Schwefelsilber
660	Schwefelzinn
657	Kupferverbindungen mit Malachitgrün
622	„ „ Methylviolett
622	„ „ Cyanin
614	„ „ Formylviolett
588	„ „ löslichem Blau
570	Bromkupfer
560	Kupferverbindungen mit Safranin
554	„ „ Eosin
540	Kupferchlorür
472	Kupferoxydul
464	Schwefelkupfer
460	oxydiertes Zinn
410	Kupferjodür
Ultraviolett	Kupferfluorür.

Mit Hilfe solcher Aktinometer kann man photometrische Messungen machen, ohne dass man viel Sorge und spektrale Zerlegung zu tragen braucht, da die Maxima sehr ausgeprägt sind, und die Aktinometer praktisch monochromatisch wirken. *W. O.*

---

16. Über die Veränderung der Dichte der Flüssigkeiten mit der Temperatur von E. van Aubel (Arch. sc. phys. nat. (4) **4**, 201—202. 1897). Von Guye und Jordan (Bull. soc. chim. 1896, S. 306) ist für die Wärmeausdehnung folgende Formel gegeben worden:

$$V/V' = D'/D = (a'T_e - T')/(a'T_e - T),$$

wo V und D spezifisches Volum und Dichte bei der absoluten Temperatur T bezeichnen, T_e die Siedetemperatur bei Normaldruck in absoluter Zählung und a' eine spezifische Stoffkonstante ist.

Der Verf. zeigt, dass sich die Formel in erster Annäherung auf die bekannte Ausdehnungsformel von Mendelejew zurückführen lässt. *W. O.*

---

17. Über die Vorgänge im Kapillarelektrometer von U. Behn (Wied. Ann. **61**, 748—759. 1897). Es werden folgende Versuche zur Theorie des Kapillarelektrometers beschrieben. Fügt man der Schwefelsäure, mit welcher zwei Queck-

silberoberflächen von dem Verhältnis der Oberflächen, wie es im Kapillarelektrometer besteht, benetzt sind, Schwefelwasserstoffwasser zu, so schwärzen sich die Oberflächen durch Schwefelquecksilber. Polarisiert man aber derart, dass die kleinere Oberfläche im Maximum der Oberflächenspannung sich befindet, so bleibt diese blank. Der Verf. sieht dies als einen Beweis dafür an, dass unter diesen Umständen die in Berührung mit dem kleinen Meniskus stehende Flüssigkeit quecksilberfrei (oder wenigstens arm an Quecksilber) ist.

Ferner wurde ermittelt, dass sich, wie aus chemischen Gründen vorauszusehen war, beim Schütteln von Quecksilber mit Schwefelsäure und Sauerstoff Merkurosulfat bildet, das sich schliesslich krystallinisch abscheidet. Wurden derart mit Quecksilber gesättigte Lösungen der Elektrolyse zwischen Quecksilberelektroden mit einer Kraft von 0·5 bis 0·6 Volt unterworfen, so löste sich einerseits Quecksilber auf, andererseits wurde es gefällt. An einem eingeschalteten Silbervoltameter konnte die durchgegangene Elektrizitätsmenge ermittelt werden; die an der Kathode niedergeschlagene Quecksilbermenge ergab sich sehr nahe gleich der durch Rechnung zu erwartenden, im Mittel 94 % davon. Dabei wurde die Flüssigkeit beständig kräftig bewegt; die Polarisation wurde dadurch vermindert, wenn auch nicht vollständig aufgehoben.

Weiter ergiebt sich, dass in einer wie beschrieben hergestellten Merkurosulfatlösung (es wurde immer eine Säure von 1·05 spez. Gew. angewendet), zwischen einer Tropfelektrode und ruhendem Quecksilber kein wesentlicher Potentialunterschied besteht. Der Verf. schliesst hieraus, dass die Vertreter der „Ladungsstromtheorie“ hiernach einen Potentialunterschied von etwa 0·77 Volt zwischen quecksilberhaltiger und reiner (d. h. quecksilberarmer) Schwefelsäure annehmen müssten, denn so viel beträgt der Potentialunterschied einer Quecksilbertropfelektrode in beiden Flüssigkeiten. Thatsächlich handelt es sich um einen Fall, wie die Tropfelektrode in Merkuronitratlösung; auch der schnellste Strahl bringt keine Depolarisation zu Wege, da die Konzentration der Quecksilberionen in der Lösung zu gross ist.

Der Verf. verwertet seine Versuchsergebnisse zu Gunsten der Warburgschen „Leitungsstromtheorie“, nach welcher die Änderung der Oberflächenspannung daher rührt, dass das an der Quecksilberoberfläche befindliche Quecksilbersalz in seiner Konzentration geändert wird, und die von ihrem Autor im Gegensatz zu der Helmholtzschen „Ladungsstromtheorie“ gestellt worden ist. Vom Standpunkte der Ionentheorie besteht ein derartiger Gegensatz nicht, wie wiederholt ausgesprochen worden ist. Denn nach dieser erfolgt die Ladung des Kapillarelektrometers allerdings insofern durch eine Leitung, als ein elektrolytischer Vorgang an der Grenzfläche eintritt. Mit diesem elektrolytischen Vorgange ist aber gleichzeitig ein elektrostatischer verbunden, indem einerseits durch die positiven oder negativen Ionen, andererseits durch eine gleichwertig entgegengesetzte elektrostatische Ladung im Quecksilber eine Doppelschicht im Helmholtzschen Sinne hergestellt wird. Beide Vorgänge sind kausal aneinander gebunden und können daher nicht als gegensätzlich aufgefasst werden. Eine elektrische Doppelschicht erscheint als eine in den Grundlagen der Elektrik liegende Forderung überall, wo zwei Phasen mit einem elektrischen Potentialunterschied aneinander grenzen; auch hat sich der zwischen ihrem Betrage und der Beeinflussung der Oberflächenspannung zu erwartende Zusammenhang immer nachweisen lassen. Wie diese Doppelschicht zu stande kommt, und an welchen Teilen die Ladungen anzunehmen

sind, ist eine davon unabhängige Frage, die durch die Ionentheorie befriedigend beantwortet wird, wenn auch noch manche Einzelheiten genauerer Durcharbeitung bedürfen. Auch die Versuche des Verf. lassen sich, soweit der Ref. übersieht, ohne jeden Zwang von dem eben bezeichneten Standpunkte aus deuten. *W. O.*

---

18. Über wechselseitige Diffusion von Elektrolyten in verdünnten wässerigen Lösungen, insbesondere über Diffusion gegen das Konzentrationsgefälle von U. Behn (Wied. Ann. **62**, 54—67. 1897). Aus der Nernstschen Theorie der Diffusion und den von Planck gegebenen Formeln geht hervor, dass bei der Diffusion von Elektrolyten ausser den osmotischen Kräften noch elektrische thätig sind, die unter Umständen gegeneinander wirken, und von denen die elektrischen grösser sein können, als die osmotischen. Alsdann tritt eine Diffusion des entsprechenden Ions gegen das Konzentrationsgefälle ein. Der Verf. berechnet auf Grund der bekannten Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen einige Fälle und prüft sie experimentell; die Ergebnisse bestätigen die Theorie qualitativ, doch lässt die zahlenmässige Übereinstimmung manches zu wünschen übrig. Zum Schluss werden die bezüglichen Arbeiten von Abegg und Tammann (**11**, 257 und **22**, 481) erwähnt. W. *O.*

---

19. Über die Depolarisationsgeschwindigkeit von Elektroden und über Dielektrizitätskonstanten bei tiefen Temperaturen von R. Abegg (Wied. Ann. **52**, 249—258. 1897). Die von Fleming und Dewar erhaltenen eigentümlichen Werte für die Dielektrizitätskonstanten gefrorener elektrolytischer Lösungen werden von dem Verf. auf einen Versuchsfehler zurückgeführt, der in dem Bestehen von elektrolytischer Kapazität neben der elektrostatischen vermutet wird. Fleming und Dewar nahmen als Zeichen für das Nichtvorhandensein der ersteren an, dass der Entladungsstrom gleich dem Ladungsstrom und unabhängig von den Widerständen war; der Verf. weist aber darauf hin, dass dies Kriterium nicht mehr ausreicht, wenn die freiwillige Depolarisation der Elektroden gering genug geworden ist, dass der Vorgang als praktisch umkehrbar angesehen werden kann. Nun hängt die Depolarisation von Diffusionsvorgängen ab; diese verlangsamen sich aber bei tiefen Temperaturen in höchstem Masse.

Um dies zu prüfen, wurde alkoholhaltige Salzsäure, die bei — 80° noch nicht gefror, zwischen Platinelektroden mit Kräften bis zu 1·45 Volt polarisiert, und nach dem Öffnen des Stromes über bestimmte Zeit nachgesehen, ob die Polarisation unter einen vorher eingestellten kleineren Betrag gefallen war. Die Versuche bestätigten die Vermutung, dass der Spannungsabfall bei der niedrigen Temperatur sehr viel kleiner war, als bei Zimmertemperatur.

Aus den gleichen Gründen ergiebt sich auch, dass die Polarisationskapazität, soweit sie von dem Konflikt zwischen der elektrolytischen und der dieser entgegengerichteten Diffusionsbewegung der Ionen abhängig ist, mit fallender Temperatur abnehmen muss. Auch dies bestätigte sich, der Wert ging zwischen + 22° und — 85° von 34 bis 19 herunter.

Auch die in einer späteren Arbeit von Fleming und Dewar (**24**, 561) angegebenen Dielektrizitätskonstanten des Eises scheinen unter dem gleichen Fehler zu leiden. Nach der Methode von Nernst ergab sie sich bei — 87° zu 3·9, während Fleming und Dewar sie bei dieser Temperatur gleich 29 gefunden hatten.

Zum Schluss verteidigt der Verf. eine von ihm gegebene Formel für die Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstante von der Temperatur (**22**, 640) gegen die Angriffe der Genannten. *W. O.*

---

20. Über die Veränderung von Salzen durch Kathodenstrahlen von R. Abegg (Zeitschr. f. Elektrochemie **4**, 117—120. 1897). Zwischen Goldstein und Wiedemann und Schmidt (**23**, 173) besteht eine Meinungsverschiedenheit über die Ursache der Verfärbung, welche Alkalihalogenverbindungen durch Kathodenstrahlen erfahren; nach ersterem handelt es sich um hylotrope (gleich zusammengesetzte) Formen der Salze, nach den letzteren um Subhalogenide. Die Versuche des Verf. sind der letzteren Meinung nicht günstig; insbesondere erhalten sich die Färbungen auch unter gesättigten Lösungen der fraglichen Salze, sind also unempfindlich gegen Feuchtigkeit als solche. Auch konnte bei sorgfältig gereinigtem Material keine alkalische Reaktion nach dem Auflösen der veränderten Salze beobachtet werden.

Angefügt sind einige Beobachtungen über das Verhalten anderer Stoffe gegen Kathodenstrahlen im Vergleich zu ihrem Verhalten gegen Licht. Veränderlich in beiden sind Chlorsilber, Bromsilber, Kalomel; veränderlich in Kathodenstrahlen allein die Alkalihalogenide, im Licht allein Kupferchlorür; unveränderlich in beiden Kupferchlorid und Kaliumsulfat. Bromsilber, das durch Sonnenlicht oder Kathodenstrahlen dunkelgrau gefärbt ist, kann durch blosses Erwärmen wieder ähnlich wie die Alkalihalogenide gelb gemacht werden; Chlorsilber bleibt dunkel. *W. O.*

---

21. Über die lösliche Stärke von A. Wroblewski (Ber. **30**, 2108—2110. 1897). Der Verf. unterscheidet die lösliche Stärke, die durch Jod blau gefärbt wird und Fehlingsche Lösung nicht reduziert, von dem Amylodextrin, welches eine rotbraune Jodfärbung giebt und die Lösung schwach reduziert. Die Bildung der löslichen Stärke wird durch die spaltende Wirkung verdünnter Kalilauge hervorgebracht[1], und der Verf. legt Gewicht darauf, dass dies die erste Beobachtung der katalytisch spaltenden Wirkung verdünnter Alkalien auf Stärke sei. Auch bei Fermentwirkungen liessen sich solche Fermente unterscheiden, die von Wasserstoff- und die von Hydroxylionen beschleunigt würden; zu den ersten gehört das Pepsin, zu den zweiten das Trypsin. *W. O.*

Bücherschau.

Constantes physico-chimiques von D. Siderski und **Les fours electriques** von Ad. Minet. Paris, Gauthier-Villars et fils und Masson et Cie.

Diese beiden Bände der mehrfach erwähnten Encyclopédie des aide-memoire behandeln Gegenstände, die dem Kreise der Zeitschrift nahe genug liegen. Wie

---

[1]) Eine für Titrationszwecke gut geeignete Stärkelösung erhält man nach folgendem, im Laboratorium des Ref. seit einer Reihe von Jahren angewendeten Verfahren. Stärke wird mit wenig Wasser verrieben und dann etwas Alkalilauge, wie sie bei der qualitativen Analyse benutzt wird, zugefügt, bis ein dünner Kleister entstanden ist. Wird diese Flüssigkeit verdünnt und neutralisiert, so lässt sie sich leicht filtrieren und giebt einen Indikator, der sich durch Jod rein und intensiv blau färbt.

schon früher hervorgehoben, sind in diesen kleinen und handlichen Ausgaben jeweils die wesentlichen Grundzüge des behandelten Gegenstandes zur Darstellung gebracht; die ganz vorwiegende Berücksichtigung der französischen Litteratur macht sich auch hier geltend. Das erstgenannte Werk bringt solche Konstanten und Methoden, welche für die Anwendung in der Praxis von Bedeutung sind, und ist insofern sehr lehrreich, als es zeigt, in welchem Masse derartige Verfahren gegenwärtig verbreitet sind; man kann in der That fast von einer physikochemischen Epoche auch in der angewandten Chemie sprechen. Das zweite hat für deutsche Leser gegenwärtig ein geringeres Interesse, da wir in unserer Sprache eine ausgedehnte Litteratur über den Gegenstand haben. *W. O.*

Hilfsbuch für chemische Praktikanten von B. Philips. VIII u. 330 S. Stuttgart, F. Enke, 1897. Preis M. 8.—.

Das Buch enthält eine fleissige Zusammenstellung von Angaben über Apparate und Handgriffe, die für die tägliche Praxis des Chemikers erforderlich sind, mit Ausschluss einerseits der analytischen, andererseits der speziell physikochemischen Arbeiten. Wenn auch dem Ref. Unrichtigkeiten von Belang nicht aufgefallen sind, so stellt sich doch eine gewisse Unselbständigkeit in der Auswahl der beschriebenen Apparate heraus, welche darauf schliessen lässt, dass der Verf. viele von ihnen nicht aus der eigenen Arbeit kennt. So gehört der S. 113 ausführlich beschriebene Bunsensche Absorptionsapparat bereits längst der historischen Abteilung der Apparatensammlung der Institute an, in denen er noch vorhanden ist, und ebenso wird kaum mehr mit den anderen in der Folge beschriebenen Apparaten gearbeitet, da inzwischen zweckmässigere konstruiert worden sind. Dasselbe gilt für die S. 136 bis 143 geschilderte Gasdichtebestimmungsmethode, nach der gleichfalls schwerlich jemand mehr arbeiten wird, da sie trotz ihrer scharfsinnigen Durchführung wesentlich ungenauer ist, als die übliche Ablesung von Barometer und Thermometer. Und so liessen sich noch manche andere Beispiele anführen. Weniger wäre hier mehr gewesen, und wenn der Verfasser seine Erfahrungen bei den von ihm wirklich geübten Methoden mitgeteilt hätte, so würde er vielleicht weniger Seiten, aber wertvolleren Inhalt gegeben haben.

W. O.

Lehrbuch der Experimentalphysik von E. von Lommel. 4. Aufl. IX u. 558 S. Leipzig, J. A. Barth, 1897. Preis M. 6.40.

Die schnell sich folgenden Auflagen des bei Gelegenheit der ersten (**11,** 720) angezeigten Lehrbuches beweisen, dass es in seinem Umfange und in seiner Behandlungsweise den vorhandenen Wünschen in hohem Grade entspricht. Demgemäss ist auch die neue Auflage den früheren gegenüber nur wenig verändert. Vielleicht findet der Verf. es bei der nächsten zweckmässig, die S. 207 gegebene Berechnung des mechanischen Wärmeäquivalents nach R. Mayer aus dem Kapitel über die kinetische Hypothese, mit der sie nichts zu thun hat, zu entfernen und sie nach S. 202 zu verlegen, wohin sie nach Ansicht des Ref. gehört. *W. O.*

Ueber die stufenweise Dissociation zweibasischer organischer Säuren. II.

Von

W. A. Smith.

II. Spezieller Teil.

1. Die Affinitätsgrössen einiger organischer Säuren.

Von einer Reihe derjenigen Säuren, deren saure Salze ich am Schlusse dieses Teils (s. S. 217 ff.) gemessen habe, sind die Dissociationskonstanten K noch nicht bekannt. Bei anderen — hauptsächlich gilt dies für die höheren Homologen der Oxalsäurereihe — herrscht zwischen den Angaben der verschiedenen Forscher eine etwas mangelhafte Übereinstimmung, welche in Betracht der überaus empfindlichen Methode der Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit wohl nur auf verschiedene Qualität der untersuchten Präparate zurückzuführen ist. Eine Neubestimmung der Konstanten K der höheren Homologen der Oxalsäurereihe war deshalb nicht allein von allgemeinem Interesse, sondern war zur Berechnung der Dissociationskonstanten der sauren Salze (s) für mich direkt notwendig geworden.

Die hierzu verwendeten Säuren waren äusserst reine Präparate, welche Herr Prof. Stohmann in Leipzig mir freundlichst zur Verfügung stellte.

Ich lasse das Versuchsmaterial folgen. Die Zeichen sind die bei Leitfähigkeitsmessungen üblichen[1]). Bei sämtlichen Säuren ist die halbe Leitfähigkeit des Wassers abgezogen worden. Die Messungen sind bei 25° ausgeführt.

---

[1]) Ostwald, Diese Zeitschr. **3**, 171 (1889).

Oxalsäurereihe.

Glutarsäure. Tabelle 7.

$CH_2.COOH$

Glutarsäure, CH_2 Fp. 97° (Stohmann).

$CH_2.COOH$.

v	μ	$100m$	$100k$
14·91	9·25	2·62	0·00473
29·82	13·05	3·69	0·00474
59·64	18·30	5·17	0·00474
119·3	25·67	7·25	0·00475
238·6	35·65	10·07	0·00473
477·1	49·23	13·91	0·00471
954·2	67·66	19·11	0·00473

$\mu_\infty = 354$. $K = 0·00473$.

Das Präparat war nacheinander aus Wasser, Äther und Aceton umkrystallisiert worden und bestand aus grossen klaren Prismen vom Schmelzpunkt 97°[1]). Ostwald[2]) fand für die Glutarsäure (ein Wislicenussches Präparat) $K = 0·00475$. Die Übereinstimmung unserer Zahlen ist vorzüglich.

Adipinsäure. Tabelle 8.

$CH_2.COOH$

Adipinsäure, $(CH_2)_2$ Fp. 105·5° (Stohmann).

$CH_2.COOH$.

v	μ	$100m$	$100k$
39·3	13·26	3·77	0·00376
78·6	18·66	5·30	0·00377
157·2	26·00	7·39	0·00376
314·4	36·21	10·29	0·00376
628·8	51·15	14·24	0·00376
1258	68·43	19·45	0·00374

$\mu_\infty = 352$. $K = 0·00376$.

Die Adipinsäure war mehrfach aus Wasser umkrystallisiert. Fp. 150·6°[3]). Ostwald[4]) bestimmte für ein Wislicenussches Präparat $K = 0·00371$. Crum Brown und Walker[5]) fanden für eine auf elektrosynthetischem

[1]) Stohmann und Kleber, Journal f. prakt. Chemie **45**, 475 (1892).
[2]) Diese Zeitschr. **3**, 283.
[3]) Stohmann und Kleber, Journal f. prakt. Chemie **40**, 210.
[4]) Diese Zeitschr. **3**, 283 (1889).
[5]) Crum Brown und Walker, Ann. **261**, 199 (1891).

Wege erhaltene Adipinsäure den Wert $K = 0{\cdot}00365$. Meine Zahl ist demgemäss 1·3% höher als die Ostwaldsche und 3% höher als die von Brown und Walker erhaltene.

n-Pimelinsäure.

Von Walden[1]) ist eine Reihe Pimelinsäuren von verschiedener Darstellung untersucht worden. Nur drei durften als identische n-Pimelinsäuren angesehen werden, die anderen wurden, ihrer Leitfähigkeit zufolge, als substituierte Bernstein-, resp. Adipinsäuren aufgefasst. Für die drei in Frage kommenden Säuren giebt Walden folgende Werte an:

Säure I, erhalten durch Oxydation von Suberon $K = 0{\cdot}0032$ (Fp. = 100°),
Säure II, erhalten aus Pentantetrakarbonsäureester $K = 0{\cdot}00345$ (Fp. = 100—102°),
Säure III, erhalten durch Oxydation von Ricinusöl $K = 0{\cdot}00348$ (Fp. = 105—106°).

Alle drei Säuren scheinen aber nicht ganz rein gewesen zu sein, denn die Konstanten nehmen bei Walden mit der Verdünnung zu. Die hier angeführten, von Walden geschätzten Konstanten sind deshalb unsicher.

Dasselbe gilt von zwei von Bethmann gemessenen und von Mager[2]) dargestellten Pimelinsäuren, von denen die eine aus Pentantetrakarbonsäureester, die andere aus Suberon gewonnen war. Der Schmelzpunkt beider war 102°. Auch bei diesen zeigt sich ein Ansteigen der Konstanten, welche aber sonst einigermassen im Gebiete der Waldenschen Zahlen liegen.

Ostwald[3]) giebt für die Pimelinsäure $K = 0{\cdot}00357$ an, bezeichnet den Wert aber von vornherein als zweifelhaft, da die geringe Menge des Präparates, welche ihm zu Gebote stand, eine eingehende Prüfung und Reinigung nicht erlaubte. Im hiesigen Institute fand ich noch etwas von dieser Säure vor. Die Messung ergab das gleiche Resultat wie das von Ostwald angegebene. Das Präparat bestand aus gelblichen Warzen; die Darstellungsweise ist leider unbekannt.

Herrn Prof. Stohmann verdanke ich eine Säure, durch deren Messung die Pimelinsäurefrage wohl erledigt sein dürfte. Die Stohmannsche Pimelinsäure war gewonnen aus Pentantetrakarbonsäureester (und deshalb unzweifelhaft von normaler Kohlenstoffkette) durch Zersetzen mit konzentrierter Salzsäure; sie war im Vakuum destilliert und mehrfach

---

[1]) Diese Zeitschr. 8, 490 (1891).
[2]) Ann. 275, 350 (1893).
[3]) Diese Zeitschr. 3, 285 (1889).

aus Wasser und Benzol umkrystallisiert[1]). Es waren schöne farblose Prismen (aus Wasser) Fp. 103°.

Das Resultat der Messung folgt:

Tabelle 9.

n-Pimelinsäure, $CH_2.COOH$ | $(CH_2)_3$ | $CH_2.COOH.$ Fp. 103° (Stohmann).

v	μ	$100m$	$100k$
32·4	11·11	3·17	0·00321
64·8	15·67	4·47	0·00323
129·6	21·98	6·26	0·00323
259·2	30·68	8·74	0·00323
518·4	42·43	12·09	0·00321
1037	58·18	16·58	0·00319

$\mu_\infty = 351.$ $K = 0·00323.$

Die Konstanten sind in der That so ausgezeichnet, dass die Säure ungewöhnlich rein gewesen sein muss. Die Zahl 0·00323 wird demnach wohl als die richtige Konstante für die *n*-Pimelinsäure anzusehen sein.

Korksäure. Tabelle 10.

Korksäure, $CH_2.COOH$ | $(CH_2)_4$ | $CH_2.COOH.$ Fp. 141° (Schuchardt).

I. v	$100k$	II. v	μ	$100m$	$100k$
64	0·00307	43·92	12·48	3·56	0·00299
128	0·00303	87·84	17·55	4·99	0·00298
256	0·00302	175·7	24·56	7·00	0·00299
512	0·00300	351·4	34·25	9·76	0·00300
1024	0·00295	702·7	47·25	13·46	0·00298
		1405	64·48	18·37	0·00294

$\mu_\infty = 351.$ $K = 0·00299.$

Auch für diese Säure existieren ziemlich divergierende Zahlen. Ostwald[2]) fand für ein käufliches Präparat $K = 0·00258$. Bethmann[3]) bestimmte die Konstante einer „völlig reinen", aus Ricinusöl gewonnenen Korksäure zu $K = 0·00311$. Die Bethmannschen Konstanten nehmen aber mit der Verdünnung regelmässig zu, so dass man im Gegenteil schliessen muss, dass sein Präparat nicht rein war. Die von Beth-

[1]) Stohmann und Kleber, Journ. f. prakt. Chemie **45**, 480 (1892).

[2]) Diese Zeitschr. **3**, 283 (1889).

[3]) Diese Zeitschr. **5**, 401 (1890).

mann angegebene Konstante ist die niedrigste der von ihm gefundenen. Crum Brown und Walker[1]) fanden für eine elektrosynthetische Korksäure $K = 0{\cdot}00296$, für ein gereinigtes käufliches Präparat $K = 0{\cdot}00293$.

Die von mir untersuchte Säure war ein Schuchardtsches Präparat. Um Azelaïnsäure zu entfernen, habe ich die Säure zuerst aus Äther und dann aus Wasser umkrystallisiert. Die so gereinigte Säure wurde (unter I) gemessen. Aus den Zahlen ersieht man indessen, dass sie noch nicht rein war. Nach nochmaligem Umkrystallisieren erwiesen sich die Werte für K als völlig konstant (II). Ein weiteres Umkrystallisieren änderte die Konstanten nicht mehr, weshalb die unter II erhaltenen Zahlen wohl als richtig zu betrachten sind. Dieser Wert 0·00299 stimmt auch auf 1°/₀ mit dem von Crum Brown und Walker für die elektrosynthetische Säure gefundenen überein.

Azelaïnsäure. Tabelle 11.

Azelaïnsäure, $CH_2.COOH$ | $(CH_2)_5$ | $CH_2.COOH$. Fp. 106°—106·5° (Stohmann).

v	μ	$100m$	$100k$
68·2	14·25	4·07	0·00253
136·4	19·99	5·71	0·00253
272·8	28·27	8·08	0·00260
545·6	39·55	11·30	0·00264
1091	55·13	15·75	0·00270

$\mu_\infty = 350$. $K = 0{\cdot}00253$.

Die Azelaïnsäure ist bis jetzt meines Wissens nur von Bethmann[2]) gemessen worden. Sein Präparat stammte ebenfalls von Stohmann. Die Bethmannschen Konstanten nehmen zwischen den Verdünnungen $v = 84$ bis $v = 1347$ um etwa 8°/₀ zu. Den niedrigsten Wert giebt Bethmann als die wahrscheinliche Konstante der Azelaïnsäure zu $K = 0{\cdot}00296$ an.

Die obige, von mir gemessene Säure (aus farblosen Blättern bestehend), war sicherlich nicht dasselbe Präparat wie das von Bethmann untersuchte, denn wie Tab. 11 bezeugt, habe ich einen bedeutend niedrigeren Wert als Bethmann erhalten. Auch bei mir nehmen die Konstanten zu. Eine weitere Reinigung gestattete die vorhandene geringe Menge nicht. Der von mir angenommene Wert $K = 0{\cdot}00253$ dürfte der Wahrheit vielleicht ziemlich nahe kommen, wenn wir in Betracht

[1]) Ann. **261**, 120 (1891).
[2]) Diese Zeitschr. **5**, 401 (1890).

ziehen, dass die Konstante der Korksäure (vergl. die Übereinstimmung zwischen Crum Brown und Walker und mir) $K = 0{\cdot}00299$ beträgt.

Sebacinsäure. Tabelle 12.

Sebacinsäure, $CH_2.COOH - (CH_2)_6 - CH_2.COOH$. Fp. 133° (Stohmann).

v	μ	$100m$	$100k$
731	43·13	12·32	0·00238
1462	59·09	16·89	0·00235

$\mu_\infty = 350$. $K = 0{\cdot}00238$.

Ostwald[1]) giebt für eine gereinigte käufliche Säure die Konstante $K = 0{\cdot}00234$ an. Crum Brown und Walker[2]) fanden für eine elektrosynthetische Sebacinsäure $K = 0{\cdot}00276$ und für eine aus Ricinusöl dargestellte $K = 0{\cdot}00271$. Meine Säure, welche ich Herrn Prof. Stohmann verdanke, war nach dem Wittschen Verfahren durch Erhitzen von Ricinusölseife dargestellt, erst aus konzentrierter Salzsäure und dann aus Wasser umkrystallisiert worden (farblose Blättchen vom Schmelzpunkt 133°). Die Konstante dieser Säure stimmt mit der Ostwaldschen Zahl 0·00234 gut überein.

Tab. 13 enthält eine Zusammenstellung der Konstanten der Säuren der Oxalsäurereihe. Daneben ist die Abnahme der Konstanten, welche durch die successive Addition von CH_2 (Entfernung der beiden $COOH$-Gruppen) bewirkt wird, vermerkt.

Tabelle 13.

	K	Differenz
Oxalsäure[3])	= ca. 10	
Malonsäure[3])	= 0·158	
Bernsteinsäure[3])	= 0·00665	
		192
Glutarsäure	= 0·00473	
		97
Adipinsäure	= 0·00376	
		53
Pimelinsäure	= 0·00323	
		24
Korksäure	= 0·00299	
		46
Azelaïnsäure	= 0·00253	
		15
Sebacinsäure	= 0·00238	

Die Abnahme der Konstanten ist bei den ersten Gliedern ganz enorm. Von der Bernsteinsäure an sind die Unterschiede schon bedeutend geringer. Diese Unterschiede der K-Werte werden aber sichtlich

[1]) Diese Zeitschr. **3**, 284 (1889).
[2]) Ann. **261**, 121.
[3]) Diese Zeitschr. **3**, 281 und 282 (1889).

kleiner, je weiter die beiden *COOH*-Gruppen infolge von Anhäufung von CH_2 von einander getrennt sind[1]).

Obgleich durch die Neubestimmung der Konstanten der Pimelin- und Korksäure die stufenweise Abnahme der Differenzen der Konstanten (siehe Tab. 13) eine viel regelmässigere[2]) geworden ist, so weist doch die viel zu grosse Differenz zwischen der Kork- und Azelaïnsäure (46) darauf hin, dass hier möglicherweise noch ein Fehler vorhanden ist. Wie schon erwähnt[3]), fand Bethmann für die Azelaïnsäure auch einen höheren Wert ($K = 0{\cdot}00296$). Diese Konstante erscheint mir aber aus dem Grunde zu hoch zu sein, weil sie mit der der Korksäure, deren Konstante 0·00299 wohl ziemlich unzweifelhaft ist[4]), innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmt. Setzen wir aber trotzdem die Bethmannsche Konstante der Azelaïnsäure (oder auch das Mittel unserer Werte) in die obige Tabelle ein, so wird die Differenz der Konstanten der Azelaïn- und Sebacinsäure wieder zu gross. Eine Neubestimmung der letzten zwei Säuren mit einwandfreien Präparaten wäre deshalb sehr wünschenswert, denn es ist wohl anzunehmen, dass die beobachtete regelmässige Abnahme der Konstanten auch bei den letzten Gliedern existiert.

Malonsäuren.

Die Messung der folgenden hochmolekularen Malonsäuren, die ebenfalls von Herrn Prof. Stohmann stammen, ist eine kleine Ergänzung zu den umfangreichen Untersuchungen Waldens[5]) über die substituierten Malonsäuren.

Heptylmalonsäure. Tabelle 14.

Heptylmalonsänre (stark übersättigte Lösung), $CH_3.(CH_2)_4.CH(CH_3) \atop H$ $>C<$ $COOH \atop COOH$. Fp. 97—98°.

v	μ	$100m$	$100k$
37·5	46·43	13·30	0·0545
75	82·10	23·53	0·0965
150	112·3	32·17	0·102
300	147·2	42·18	0·103
600	186·8	53·51	0·103
1200	225·4	64·70	0·099

$\mu_\infty = 349.$

---

1) loc. cit. 284. Vergl. Ostwald, Diese Zeitschr. **3**, 284 (1889).
2) Vergl. die Zusammenstellung Bethmanns, loc. cit. 401.
3) Siehe Seite 197 dieser Abhandlung.
4) Siehe Seite 196 dieser Abhandlung.
5) Diese Zeitschr. **8**, 448 (1891).

Ein beliebiges Quantum der Säure wurde in heissem Wasser gelöst, die Lösung abgekühlt, titriert und gemessen. Die Säure liess sich scharf titrieren. — Das Ergebnis der Messung der Leitfähigkeit ist interessant; die Konstanten nehmen beständig zu, und von $v = 150$ bleiben sie konstant. Ich beabsichtigte, den Versuch mit derselben Lösung zu wiederholen, jedoch fiel beim Pipettieren die feste Säure plötzlich aus; die gemessene Lösung musste also bedeutend übersättigt sein. Da aber genügend nachgewiesen ist, dass sich die Konstanten übersättigter Lösungen nicht von denen untersättigter unterscheiden, so kann es sich in diesem Falle nur um eine (teilweise) colloïde Lösung handeln. Das hohe Molekulargewicht macht letzteres ja sehr wahrscheinlich. Hierfür sprach auch das auffallende seifenähnliche Schäumen der Lösung, das aber von der dritten Verdünnung ab, also von da an, wo *K* konstant wird, plötzlich aufhörte. Die aus der Lösung gefallene Säure wurde nach zwei Tagen abfiltriert und das gesättigte Filtrat titriert; der Titer war $v = 193$ Liter. Ich bereitete hiernach eine Lösung von ungefähr diesem Titer. Die Messung derselben ergab folgende Konstanten, die, wie ersichtlich, mit denen der vorigen Tabelle (14) von $v = 150$ an übereinstimmen.

Tabelle 15.

Heptylmalonsäure (untersättigte Lösung).

v	μ	$100m$	$100k$
199	125·8	36·03	0·102
398	162·3	46·50	0·102
796	202·0	57·89	0·102
1592	240·0	68·93	0·096

$\mu_\infty = 349.$ $K = 0·102.$

Ich lasse die Messung einer

Oktylmalonsäure

folgen. Letztere ist sehr schwer löslich. Es war mir deshalb unmöglich, eine übersättigte Lösung herzustellen, um zu prüfen, ob auch diese das sonderbare Verhalten der Heptylsäure zeigt. Bei mehreren Versuchen mit übersättigten Lösungen fiel die feste Säure im Elektrodengefässe aus. Eine untersättigte Lösung ergab folgende Resultate:

Tabelle 16.

Oktylmalonsäure, $\frac{C_8H_{17}}{H}>C<\frac{COOH}{COOH}$.

450	163·9	46·97	0·092
900	203·0	58·17	0·090
1800	241·6	68·23	0.087
3600	272·0	77·94	0·076

$\mu_\infty = 349.$ $K = 0·095.$

Cetylmalonsäure. Tabelle 17.

Cetylmalonsäure, $\frac{C_{16}H_{33}}{H} > C < \frac{COOH}{COOH}$.

v	μ	$100m$	$100k$
256	2·60	0·74	0·000022
512	4·00	1·12	0·000025
1024	6·09	1·74	0·000030
2048	10·82	3·10	0·000048

$\mu_\infty = 349.$ $K = ?$

Die Cetylmalonsäure konnte nicht titriert werden; die Rotfärbung des Phenolphtaleïns erschien schon dauernd, nachdem etwa der vierte Teil der nötigen Menge Baryt hinzugefügt worden war. Die Lösung unterschied sich von den beiden vorigen ferner dadurch, dass auch bei den grössten Verdünnungen die seifenwasserähnliche, trübe Farbe noch zu konstatieren war. Die Säure löste sich ($^1/_{256}$ Mol) in heissem Wasser ziemlich schwer auf, fiel aber nach dem Erkalten nicht wieder aus; erst nach mehreren Tagen war am Boden des Masskolbens eine amorphe, gelatineartige Masse zu entdecken; die darüber stehende Flüssigkeit blieb aber trotzdem trübe.

Aus den geringen Konstanten geht hervor, dass die Säure überhaupt nicht mehr als Elektrolyt zu betrachten ist. Sogar bei den grössten Verdünnungen scheint die Lösung noch vollkommen colloïd zu sein.

Dipropylmalonsäure. Tabelle 18.

Dipropylmalonsäure, $\frac{C_3H_7}{C_3H_7} > C < \frac{COOH}{COOH}$. Fp. 156°.

v	μ	$100m$	$100k$
64	196·2	56·06	1·12
128	236·1	67·45	1·09
256	272·8	77·94	1·08
512	300·8	85·92	1·02
1024	320·0	91·41	0·95

$\mu_\infty = 350.$ $K = 1·12.$

Die Dipropylmalonsäure titrierte sich sehr unscharf, ein Verhalten welches ich übrigens bei mehreren disubstituierten Malonsäuren nachweisen konnte. Wie sich später[1]) bei der Messung ihrer sauren Salze herausstellte, ist das H-Atom des zweiten Karboxyls so ausserordentlich schwach, dass ihre Neutralsalze sehr wahrscheinlich in ziemlich hohem Masse hydrolytisch gespalten sind, woraus sich die unscharfe Titration wohl erklärt (vergl. hierüber jedoch Seite 231).

---

[1]) Vergl. Seite **223 ff.**

Methylbenzylmalonsäure.

Tabelle 19.

Methylbenzylmalonsäure, $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{C_6H_5.CH_2}>C<\genfrac{}{}{0pt}{}{COOH}{COOH}$. Fp. 138°.

v	μ	$100m$	$100k$
64	117·9	33·59	0·266
128	153·3	43·67	0·265
256	192·6	54·88	0·262
512	231·9	66·07	0·251
1024	265·9	75·75	0·231
2048	292·5	83·33	0·203

$\mu_\infty = 351.$ $K = 0·266.$

β-Benzoylisobernsteinsäure.

Tabelle 20.

β-Benzoylisobernsteinsäure, $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5.CO.CH_2}{H}>C<\genfrac{}{}{0pt}{}{COOH}{COOH}$. Fp. 178—179°.

64	114·5	32·61	0·247
128	148·9	42·43	0·244
256	187·1	53·30	0·238
512	226·8	64·62	0·230
1024	262·4	74·76	0·216

$\mu_\infty = 351.$ $K = 0·250.$

Die Konstanten der untersuchten sechs Malonsäuren mögen hier zusammengestellt und kurz besprochen werden.

Heptylmalonsäure	K = 0·102
Oktylmalonsäure	= 0·095
Cetylmalonsäure	?
Dipropylmalonsäure	= 1·02
Methylbenzylmalonsäure	= 0·266
Benzoylisobernsteinsäure	= 0·250
[Malonsäure	= 0·158 (Ostwald)].

Walden[1]) fand, dass bei den mono-alkylierten Malonsäuren die grösste Erniedrigung der Konstanten der Malonsäure durch das kleinste Alkylradikal CH_3 bewirkt wird; die anderen Substituenten beeinflussen die Malonsäure im umgekehrten Sinne: die Erniedrigung ist um so grösser, je grösser der substituierte Komplex (C_nH_{2n+1}) ist, d. h. die Säuren sind um so stärker, je kleiner das Molekulargewicht ist.

Wie aus der Zusammenstellung der von Walden gemessenen Mono-Alkylderivaten ersichtlich ist (siehe folg. Seite), fügen sich auch die Heptyl- und Oktylsäure im allgemeinen dieser sonderbaren Regelmässigkeit; nur die Isobutylsäure macht in diesem Schema eine Ausnahme.

[1]) Diese Zeitschr. 8, 453 (1891).

Methylmalonsäure	$K =$	0·086
(Cetylmalonsäure	$=$	?)
[Isobutylmalonsäure]	$=$	0·090
Oktylmalonsäure	$=$	0·095
Heptylmalonsäure	$=$	0·102
Butylmalonsäure	$=$	0·103
Propylmalonsäure	$=$	0·112
Isopropylmalonsäure	$=$	0·127
Äthylmalonsäure	$=$	0·127

Auch die Dipropylmalonsäure schliesst sich den von Walden untersuchten dialkylierten Säuren regelrecht an: die Konstante der dialkylierten Malonsäure ist um so grösser, je höher ihr Molekulargewicht ist:

Dimethylmalonsäure	$K =$	0·076
Methyläthylmalonsäure	$=$	0·161
Diäthylmalonsäure	$=$	0·74
Dipropylmalonsäure	$=$	1·12

Die Konstante der Methylbenzylmalonsäure ist 0·266. Walden bestimmt die Konstanten einer Äthylbenzylmalonsäure zu 1·46. Die Konstante der Methylbenzylmalonsäure ist demnach etwa 5·5-mal so klein als die der entsprechenden Äthylverbindung, was auch mit der eigentümlichen Wirkung des Methyls auf Malonsäure übereinstimmt, selbst wenn es mit anderen Radikalen vereinigt ist.

Ungefähr von derselben Stärke wie die Methylbenzylmalonsäure ist die β-Benzoylisobernsteinsäure mit der Konstanten 0·250. Letztere Säure ist eine Methylmalonsäure, in der ein H-Atom der Methylgruppe durch das Radikal ($C_6H_5 \cdot CO$) ersetzt ist. Da die Konstante der Methylmalonsäure 0·086 beträgt, so ist sie durch den Eintritt des Benzoyls um das Dreifache verstärkt worden. Die Benzoylisobernsteinsäure ist somit auch 1·6-mal so stark als die Malonsäure (0·158) selbst.

Noch zu bemerken wäre, dass die Konstanten fast aller von mir untersuchten Malonsäuren mit zunehmender Verdünnung mehr oder weniger abnehmen. Diese Abnahme rührt wohl von geringen Verunreinigungen her[1]). Da aber grössere Abweichungen erst bei höheren Verdünnungen auftreten, so konnte K noch genau genug geschätzt werden.

Schon bei dieser Besprechung der Dissociationskonstanten der freien Säuren mache ich darauf aufmerksam, dass bei keinem der untersuchten Malonsäurederivate sich eine Beteiligung des zweiten H-Atoms erkennen lässt. Besonders tritt dies bei der Dipropylmalonsäure hervor, wo sogar bei einer 91 %igen Dissociation des ersten H-Atoms ($H_2R =$

[1]) Vergl. hierüber auch Seite 206.

$H^{\cdot} + HR'$) keine Erhöhung der Konstanten auftritt, was auf eine Mitwirkung des zweiten H-Atoms ($HR' = H^{\cdot} + R''$) zurückzuführen wäre. Auch die Waldenschen Konstanten der Methyläthyl-, Diäthyl-, Diallyl- und Äthylbenzoylmalonsäure zeigen dies Verhalten in auffallendem Masse. Die Dissociation (bei $v = 1024$) nach der Formel $H_2R = H^{\cdot} + HR'$ beträgt bei der Methyläthylmalonsäure 70 %, bei der Äthylbenzylmalonsäure sogar 94 %, ohne dass sich eine Mitwirkung des zweiten H-Atoms geltend macht.

Aus der Thatsache, dass die Konstanten der viel schwächeren Muttersubstanz — Malonsäure — bei etwa 70 %iger Dissociation eine Beteiligung des zweiten H-Atoms aufweisen[1]), können wir schon jetzt aus den Leitfähigkeitsdaten den Schluss ziehen, dass, während die Einführung zweier Radikale in die Malonsäure die Abspaltung des ersten H-Atoms begünstigt, die des zweiten jedoch hierdurch geschwächt wird

Auf diese Betrachtungen soll aber erst später, bei der Besprechung der sauren Salze, näher eingegangen werden.

Säuren ringförmiger Ketten.

α-α-Trimethylendikarbonsäure (Vinakonsäure).

Tabelle 21.

α-α-Trimethylendikarbonsäure, $H_2C\langle{}^{CH_2}_{C}\rangle C \langle{}^{COOH}_{COOH}$
Fp. 138·5—139°.

v	μ	$100m$	$100k$
64	238·9	67·10	2·14
128	275·8	77·50	2·09
256	306·6	86·14	2·09
512	325·1	91·33	1·89
1024	337·0	94·66	1·66
2048	340·0	95·52	1·00

$\mu_\infty = 356$ $K = 2·14$

Auch diese Säuren erhielt ich von Herrn Prof. Stohmann. Die Trimethylendikarbonsäure war aus Chloroform umkrystallisiert worden; farblose Prismen vom Schmelzpunkt 138·5 — 139° [2]). Ähnlich wie die disubstituierten Malonsäuren titrierte sich auch die obige „Äthylenmalonsäure" unscharf; der Grund ist derselbe wie dort (vergl. Seite 231).

[1]) Ostwald, Diese Zeitschr. 3, 282 (1889).
[2]) Stohmann und Kleber, Journ. f. prakt. Chemie 45, 477 (1892).

α-α-Tetramethylendikarbonsäure.

Tabelle 22.

α-α-Tetramethylendikarbonsäure, Fp. 158° $\begin{matrix} CH_2-CH_2 \\ | \quad\quad | \\ CH_2-C<^{COOH}_{COOH} \end{matrix}$.

v	μ	$100m$	$100k$
64	71·40	20·17	0·080
128	96·23	27·18	0.079
256	126·8	35·83	0·078
512	163·5	46·18	0·077
1024	203·5	57·49	0·076

$\mu_\infty = 354$ $\quad K = 0·080$

Walker[1]) bestimmte die Konstante dieser Tetramethylensäure zu 0·0833; Stohmann und Kleber[2]) geben $K = 0·077$ an. Mein Wert liegt demnach zwischen beiden.

α-β-Pentamethylendikarbonsäure.

Tabelle 23.

α-β-Pentamethylendikarbonsäure, Fp. 161°. $CH_2<^{CH_2-CH.COOH}_{CH_2-CH.COOH}$.

v	μ	$100m$	$100k$
64	28·51	8·10	0·0112
128	39·91	11·34	0·0113
256	55·06	15·64	0·0113
512	75·00	21·31	0·0113
1024	100·1	28.44	0·0111

$\mu_\infty = 352$ $\quad K = 0·0113$

Die α-β-Pentamethylendikarbonsäure ist nach Perkin (Ber. **18**, 3248) aus Pentantetrakarbonsäureester mittels Natriumäthylat und Jod gewonnen[3]). Schmelzpunkt war 161°. In der Litteratur[4]) sind zwei stereoisomere α-β-Pentamethylendikarbonsäuren angegeben, von denen die trans-Form bei 160°, die cis-Form bei 140° schmilzt. Obige Säure ist demnach die *trans*-Modifikation.

Recht auffallend ist der grosse Unterschied der Konstanten dieser drei Polymethylendikarbonsäuren. Die Konstanten der Tri- und der Tetramethylensäure verhalten sich zu einander wie 27 zu 1. Dieser grosse Unterschied ist aus einer Betrachtung der Formeln dieser Säuren unerklärbar; denn eine entferntere Lage der Karboxyle, wie diese z. B.

---

[1]) Journ. Soc. **61**, 705 (1892). [2]) Journ. f. prakt. Chemie **45**, 480 (1892).
[3]) Journ. f. prakt. Chemie **45**, 480 (1892).
[4]) Meyer-Jacobson, Lehrbuch der organ. Chemie. II. Bd. S. 29 u. 30.

im Falle der Malon- und Bernsteinsäure infolge des weiteren Eintritts von CH_2 verursacht wird, wodurch sich der Unterschied der Tri- und Tetramethylensäure erklären liesse, ist bei diesen mit der Addition von CH_2 nicht verbunden, vielmehr bleibt die Entfernung der Karboxyle, wie die Formeln zeigen, dieselbe. Ein Fehler in der Bestimmung der Konstanten der Trimethylendikarbonsäure ist ausgeschlossen, da die Messung mit verschiedenen Lösungen wiederholt wurde. — Ich füge noch hinzu, dass die Konstanten der Trimethylensäure in dem untersuchten Verdünnungsgebiet um mehr als die Hälfte abnehmen. Diese Eigentümlichkeit scheint ganz besonders denjenigen starken Säuren zuzukommen, bei denen die Karboxylgruppen sehr nahe zusammenliegen, denn auch die Konstanten der Oxalsäure[1]) nehmen merkwürdigerweise ab, auch bei den Verdünnungen, wo das Stadium der zweiten Dissociation ($HR' = H^{\cdot} + R''$) begonnen hat. In einer Unreinheit der Präparate dürfte der Grund hierfür sicher nicht allein zu suchen sein; wovon das Verhalten aber abhängt, vermag ich nicht anzugeben.

Die α-β-Pentamethylendikarbonsäure ist nicht direkt mit der α-α-Tetramethylendikarbonsäure zu vergleichen, da bei der ersteren die Karboxyle an zwei verschiedenen Kohlenstoffatomen haften, während die der α-α-Tetramethylensäure an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden sind. Durch die α-β-Stellung der Karboxyle und durch die weitere Addition von CH_2 ist die Konstante 7·5-mal so klein geworden als die der α-α-Tetramethylensäure.

Die Trimethylendikarbonsäure verbindet sich mit HBr (unter Sprengung des Trimethylenringes) zu Bromäthylmalonsäure, nach welcher Reaktion die Säure als Vinylmalonsäure $\begin{matrix} C_2H_3 \\ H \end{matrix} \!>\! C \!<\! \begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix}$ angesprochen werden könnte[2]); jedoch sprechen andere Reaktionen unzweifelhaft für die Trimethylennatur. Nach dem Ergebnis der Leitfähigkeit zu urteilen, ist die Säure sicher nicht als Vinylmalonsäure, also eine Malonsäure anzusehen, in der nur ein H-Atom substituiert ist, denn nach den bisherigen Erfahrungen ist die Konstante einer mono-substituierten Malonsäure, selbst wenn der Substituent eine grosse „negativierende“ Wirkung besitzt, kleiner, im besten Falle nicht viel grösser als die Konstante der Malonsäure[3]) ($K = 0·158$) selbst. Die Konstante der in Frage stehenden Trimethylendikarbonsäure ($K = 2·14$) beträgt aber das

[1]) Ostwald, Diese Zeitschr. 3, 281 (1889).
[2]) Richter, Lehrbuch der organ. Chemie (6. Aufl.) 558.
[3]) Ostwald, Diese Zeitschr. 3, 282 (1889).

13·5-fache von der Konstanten der Malonsäure, welch enorme Erhöhung nur bei disubstituierten Malonsäuren (Dipropyl-, Diallyl-, Dibenzyl- u. s. w.- Malonsäuren) wahrgenommen wurde, oder durch eine doppelte Bindung, wie sie die Formel der Trimethylendikarbonsäuren zum Ausdruck bringt, bewirkt werden kann. Unklar bleibt indessen immer noch die Thatsache, dass die Tetramethylensäure, in der doch auch der substituierende Komplex $\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix}$ doppelt gebunden ist, so weit nachsteht. Denn während das Radikal $\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix}$ die Malonsäure um das 13·5fache verstärkt, erniedrigt das Radikal $\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix}$ die Konstante der Malonsäure um die Hälfte:

Malonsäure	$\alpha\alpha$-Trimethylendikarbonsäure	α-α-Tetramethylendikarbons.
$(H)_2C(COOH)_2$	$(CH_2)_2{>}C(COOH)_2$	$H_2C(CH_2)_2{>}C(COOH)_2$
$K = 0{\cdot}158$[1]	$K = 2{\cdot}14$	$K = 0{\cdot}080$

Diese Betrachtungen erwecken den Anschein, als ob die α-α-Polymethylendikarbonsäuren überhaupt nicht als Malonsäurederivate zu betrachten seien, sondern dass in ihren Molekeln ganz andere Beziehungen herrschen.

Vergleichen wir die α-β-Säuren mit der Bernsteinsäure, so haben wir folgende Beziehungen:

Bernsteinsäure	α-β-Tetramethylenkarbonsäure	α-β-Pentamethylendikarbons.
$\begin{matrix} H-CH-COOH \\ \mid \\ H-CH-COOH \end{matrix}$	$\begin{matrix} CH_2-CH-COOH \\ \mid \quad\; \mid \\ CH_2-CH-COOH \end{matrix}$	$CH_2{<}\begin{matrix} CH_2-CH-COOH \\ \mid \\ CH_2-CH-COOH \end{matrix}$
$K = 0{\cdot}00665$[1]	$K = 0{\cdot}0066$[2]	$K = 0{\cdot}0113$

Das Radikal $\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix}$ hat gar keinen Einfluss auf die Konstante der Bernsteinsäure, während $\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix}$ dieselbe um das doppelte erhöht. Da aber alle bisher untersuchten substituierten Bernsteinsäuren besser leiten, als die Bernsteinsäure selbst, so scheint auch hier der eben durchgeführte Vergleich unzulässig zu sein.

---

[1]) Ostwald, Diese Zeitschr. **3**, 284 (1889).

[2]) Walker, Journ. Soc. **61**, 705 (1892).

Hydrierte Phtal- und Terephtalsäuren.

Die Säuren stammen von Herrn Prof. Stohmann. Für die Darstellung derselben vergl. Stohmann und Kleber (Journ. f. prakt. Chemie **43**, 539).

$\Delta^{2.6}$-Dihydrophtalsäure.

Tabelle 24.

$\Delta^{2.6}$-Dihydrophtalsäure, (Strukturformel: C–COOH (1), HC6, 2C–COOH, H_2C^5, ^3CH, CH_2 (4)). Fp. 215°.

v	μ	100m	100k
64	33·44	9·76	0·0165
128	47·96	13·58	0·0167
256	65·17	18·46	0·0163
512	88·28	25·01	0·0163
1024	116·9	33·12	0·0159

$\mu_\infty = 353.$ $K = 0{\cdot}0165.$

Δ^2-Tetrahydrophtalsäure.

Tabelle 25.

Δ^2-Tetrahydrophtalsäure, (Strukturformel: H–C–COOH (1), H_2C_6, 2C–COOH, H_2C^5, ^3CH, CH_2 (4)). Fp. 215°.

v	μ	100m	100k
64	23·67	6·73	0·00759
128	32·96	9·37	0·00757
256	45·19	12·84	0·00739
512	61·71	17·54	0·00729
1024	84·02	23·86	0·00730

$\mu_\infty = 352.$ $K = 0{\cdot}0076$

Wie mir nachher aus der Litteratur bekannt wurde, sind diese beiden Säuren, zusammen mit mehreren anderen hydrierten Phtalsäuren, bereits von Prof. Ostwald für den Entdecker, Prof. Baeyer, gemessen worden[1]). Für die $\Delta^{2.6}$ Dihydrophtalsäure giebt Prof. Ostwald für K den Wert 0·0172, für die Δ^2 Tetrahydrophtalsäure 0·074 an. Die Übereinstimmung ist als genügend zu betrachten, da die Abweichungen nicht 5 % überschreiten.

[1]) Ann. **269**, 163 (1892).

Die Konstante der *o*-Phtalsäure ist 0·121[1]). Die beiden Hydrophtalsäuren sind durch die Addition von Wasserstoff bedeutend schwächer geworden; die Konstante der $\Delta^{2.6}$ Dihydrophtalsäure beträgt etwa $\frac{1}{7}$, die der Δ^2 Tetrahydrophtalsäure nur $\frac{1}{16}$ von der Konstanten der *o*-Phtalsäure.

Δ^1-Tetrahydroterephtalsäure.

Tabelle 26.

Δ^1-Tetrahydroterephtalsäure, (Ring: C—COOH (1) = 2CH; H_2C6, H_2C5, 3CH_2; H—C—COOH (4)). Fp. über 300°.

v	*μ*	100*m*	100*k*
321	41·87	11·90	0·0050
642	57·55	16·35	0·0050
1284	78·78	22·39	0·0051
2568	106·3	30·20	0·0051

$\mu_\infty = 352$. $K = 0·0050$.

cis-Hexahydroterephtalsäure (leicht lösliche Modifikation).

Tabelle 27.

cis-Hexahydroterephtalsäure, (Ring: H—C—COOH (1); H_2C6, 2CH_2; H_2C5, 3CH_2; H—C—COOH (4)). Fp. gegen 162°.

68·4	15·48	4·41	0·00297
136.8	21·69	6·18	0.00298
273.6	30·24	8·62	0.00297
547.2	41·73	10·90	0.00294
1094	57·28	16·32	0.00291
2188	77·30	22·03	0.00284

$\mu_\infty = 351$. $K = 0·00297$.

trans-Hexahydroterephtalsäure (schwer lösliche Modifikation).

Tabelle 28.

trans-Hexahydroterephtalsäure, (Ring: H—C—COOH (1); H_2C6, 2CH_2; H_2C5, 3CH_2; COOH—C—H (4)). Fp. über 300°.

204·6	31·31	9·20	0·00456

[1]) Ostwald, Diese Zeitschr. 3, 376.

v	μ	$100m$	$100k$
409·2	44·69	12·74	0·00455
818·4	61·42	17·50	0·00454
1637	83·66	23·83	0·00456

$\mu_\infty = 351$. $K = 0{\cdot}00456$.

Die Muttersubstanz, die Terephtalsäure, ist zu wenig löslich, um gemessen werden zu können. Die Konstante wurde jedoch von Ostwald[1]) nach dem Werte der Konstanten der Oxyterephtalsäure geschätzt auf Grund der Annahme, dass die Verstärkung durch das Hydroxyl hier dieselbe Grösse beträgt wie bei der Benzoësäure. Ostwald schätzt K der Terephtalsäure darnach auf 0·015.

Auch die hydrierten Terephtalsäuren sind bedeutend schwächer als die Terephtalsäure selbst. Aus folgender Zusammenstellung ersieht man das Verhältnis der K-Grössen der Säuren, verglichen mit der Muttersubstanz sowohl, als auch mit den entsprechenden Gliedern der *o*-Phtalsäurederivate.

Ortho-Säuren	K	Verhältnis	Para-Säuren	K	Verhältnis
o-Phtalsäure [1])	0·121	1000	Terephtalsäure	0·015	1000
Δ^1-Tetrahydrophtalsäure [2])	0·059	488	Δ^1-Tetrahydroterephtalsäure	0·0050	333
trans-Hexahydrophtalsäure [2])	0·0062	51	*trans*-Hexahydroterephtalsäure	0·00456	300
cis-Hexahydrophtalsäure [2])	0·0044	36	*cis*-Hexahydroterephtalsäure	0·00297	200

Der Einfluss der Hydrierung auf die Ortho- und Para-Säure ist keineswegs derselbe, wie besonders beim Vergleich der Hexahydrosäuren mit ihren Muttersubstanzen zu ersehen ist. Denn die Erniedrigung der Konstanten, die durch die Addition von sechs H-Atomen hervorgerufen wird, ist bei der *o*-Phtalsäure etwa sechsmal so gross als im Falle der Terephtalsäure. Auffallend ist, dass die Konstanten der Tetrahydro- und der trans-Hexalhydroterephtalsäure nahezu gleich sind 0·0050 und 0·00456, während die ihnen entsprechenden hydrierten Orthophtalsäuren sich um fast das zehnfache 0·059 und 0·0062 unterscheiden.

Einiges Interesse bieten die geometrisch isomeren Hexahydrosäuren. Sehr bemerkenswert ist die Thatsache, dass in beiden Fällen die trans-Form die stärkere Säure ist, während doch nach dem klassischen Beispiele der geometrisch-isomeren Fumar- und Maleïnsäure[3]) das Umgekehrte zu erwarten war.

[1]) Diese Zeitschr. **3**, 377. [2]) Ann. **269**, 162 (1892).

[3]) Diese Zeitschr. **3**, 380 u. 381. Vergl. auch diese Abhandl. Seite 241 u. 249.

Das Verhältnis der Konstanten der trans- und cis-Form der Hexahydrosäuren ist bei den Ortho- und bei den Parasäuren annähernd dasselbe: die trans-Form der *o*-Säure beträgt das 1·36-fache, die der *p*-Säure das 1·48-fache der entsprechenden cis-Form.

Leider waren mir nicht mehr von diesen hydrierten Phtal- und Terephtalsäuren zugänglich; ausgedehntere Untersuchungen über diese interessanten Körper wären von grösstem Interesse gewesen.

Itakonsäuren.

Die folgenden alkylierten Itakonsäuren verdanke ich der Liebenswürdigkeit des Herrn Dr. Stobbe (Leipzig). Die Itakonsäure erhielt ich von Herrn Prof. Stohmann.

Itakonsäure.

Tabelle 29.

Itakonsäure, $CH_2 = C{-}COOH$ (mit $H_2C{-}COOH$ an C) Fp. 161°.

v	μ	$100m$	$100k$
30·08	23·15	6·52	0·0151
60·16	32·22	9·08	0·0151
120·3	44·62	12·57	0·0150
240·6	61·00	17·18	0·0148
481·2	82·64	23·28	0·0147
962·4	110·4	31·10	0·0146
$\mu_\infty = 335$			$K = 0·0151$

Ostwalds Konstante dieser Säure ist 0·0120[1]). Der Unterschied beträgt also 20 %. Ich unternahm deshalb eine Kontrollbestimmung mit einem Kahlbaumschen Präparate, konnte aber meinen Wert nur bestätigen, da die Kahlbaumsche Säure die Konstante 0·0149 ergab. Vermutlich ist bei dem umfangreichen Versuchsmaterial Prof. Ostwalds eine Verwechselung zweier Säuren vorgekommen[2]).

Terakonsäure (Dimethylitakonsäure).

Tabelle 30.

Terakonsäure, $\frac{CH_3}{CH_3}{>}C = C{-}COOH$ (mit $H_2C{-}COOH$ an C) Fp. = 161—163°.

49·64	28·15	8·00	0·0140
99·28	38·29	10·87	0·0141

[1]) Diese Zeitschrift 3, 383 (1889).

[2]) Die Konstanten der mit der Itakonsäure isomeren Mesakon- und Citrakonsäure konnte ich bestätigen; eine Verwechselung mit diesen war aber schon wegen der grossen Unterschiede der Konstanten ausgeschlossen.

v	μ	$100m$	$100k$
198·6	54·27	15·42	0·0142
397·1	72·73	20·66	0·0136
794·2	97·81	27·78	0·0135
$\mu_\infty = 352$			$K = 0·0140$

Methyläthylitakonsäure.

Tabelle 31.

Methyläthylitakonsäure, $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{C_2H_5}>C = \underset{H_2C-COOH}{C}-COOH$. Fp. 179—181° (unter Zersetzung).

139·4	46·99	13·39	0·0150
278·8	64·85	18·48	0·0150
557·6	87·96	25·06	0·0150
1115	116·3	33·13	0·0147
2230	150·7	42·93	0·0145
$\mu_\infty = 351$			$K = 0·0150$

Methylphenylitakonsäure.

Tabelle 32.

Methylphenylitakonsäure, $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{C_6H_5}>C = \underset{H_2C-COOH}{C}-COOH$. Fp. 178—179° (unter Zersetzung).

56·92	38·27	10·93	0·0236
113·8	53·03	15·15	0·0238
227·7	72·52	20·71	0·0237
455·4	97·42	27·84	0·0236
910·7	128·5	36·71	0·0234
1821	165·1	47·18	0·0231
$\mu_\infty = 351$			$K = 0·0236$

Die vier Säuren stelle ich, geordnet nach der Grösse von K, zusammen:

Terakonsäure (Dimethylitakonsäure)	K = 0·0140
Methyläthylitakonsäure	= 0·0150
Itakonsäure	= 0·0151
Methylphenylitakonsäure	= 0·0236

Von Herrn Dr. Stobbe sind mir freundlichst noch mehr Itakonsäurederivate in Aussicht gestellt. Einige andere sind auch schon von mir gemessen worden. Da aber Dr. Stobbe seine Untersuchungen über letztere noch nicht abgeschlossen hat, können die Ergebnisse erst später veröffentlicht werden. Hier sei schon erwähnt, dass, während die Affinitätsgrössen der Itakonsäure und der Methyläthylitakonsäure gleich sind, die Affinitätsgrössen ihrer sauren Salze sich ganz verschieden, nämlich wie 5 zu 1, verhalten[1]).

[1]) Vergl. Seite 239 u. 240 dieser Abhandlung.

Säuren verschiedener Konstitution.

In der Sammlung des hiesigen Instituts fand ich zwei Hydromukonsäuren vor. Sie sind seiner Zeit von Herrn Prof. Ostwald für die Herren Baeyer und Rupe gemessen worden (siehe Ann. **256**, 15). Bei Gelegenheit der Untersuchung ihrer sauren Salze habe ich auf Wunsch des Herrn Prof. Ostwald auch die Messung der Säuren wiederholt.

$\Delta\beta\gamma$-Hydromukonsäure (labile Form).

Tabelle 33.

$\Delta\beta\gamma$-Hydromukonsäure, $CH_2{-}COOH{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}COOH$. Fp. 195°.

v	μ	$100m$	$100k$
64	27·40	7·76	0·0102
128	38·31	10·81	0·0102
256	52·32	14·78	0·0101
512	71·58	20·22	0·0101
1024	96·04	27·13	0·0099

$\mu_\infty = 354$. $K = 0{\cdot}0102$.

$\Delta\alpha\beta$-Hydromukonsäure (stabile Form).

Tabelle 34.

$\Delta\alpha\beta$-Hydromukonsäure, $CH{-}COOH{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}COOH$. Fp. = 169—170°.

v	μ	$100m$	$100k$
66·7	40·41	11.41	0·0220
133·4	49·92	14·10	0·0175
266·8	62·64	17·70	0·0143
533·6	79·46	22·45	0·0122
1077	103·0	29·09	0·0111

$\mu_\infty = 354$.

Da Prof. Ostwald für die β-γ-Säure $K = 0{\cdot}0100$ angiebt[1]), ist die Übereinstimmung genügend. Was die α-β-Säure betrifft, so zeigen auch die Ostwaldschen Konstanten eine schnelle Abnahme, woraus Prof. Ostwald den Schluss zog, dass die Säure möglicherweise ein Gemisch zweier isomerer Säuren darstelle[2]).

---

[1]) Baeyer und Rupe, Ann. **256**, 15.

[2]) Nach stereochemischen Anschauungen müssten auf Grund der Doppelbindung sowohl von der $\Delta\beta\gamma$-Säure als auch von der $\Delta\alpha\beta$-Säure zwei Stereoisomere existieren.

Im Vergleich zu der Adipinsäure ($K = 0{\cdot}00376$) ist die $\Delta\beta$-γ-Hydromukonsäure infolge der doppelten Bindung um etwa das dreifache stärker geworden.

(i-)Mesokampfersäure (Gemisch gleicher Mengen von
d-Kampfersäure $K = 0{\cdot}00229$ und
l-Isokampfersäure $K = 0{\cdot}00174$)

Tabelle 35.

i-Mesokampfersäure, $C_8H_{14}(COOOH)_2$.

v	μ	$100m$	$100k$
64	11·98	3·40	0·00187
128	16·87	4·79	188
256	23·54	6·69	187
512	32·75	9·31	187
1024	45·14	12·82	184

$\mu_\infty = 352.$ $K = 0{\cdot}00187.$

Die Mesokampfersäure wurde durch Auflösen gleicher Teile d-Kampfersäure und l-Isokampfersäure dargestellt[1]); die Säuren danke ich Herrn Prof. Ossian Aschan (Helsingfors). Wie wir sehen, liegt die Konstante der Mesokampfersäure zwischen denen der beiden Komponenten: d-Kampfersäure $K = 0{\cdot}00229$; l-Isokampfersäure $K = 0{\cdot}00174$[2]).

Die Übereinstimmung der Konstanten der Mesokampfersäure ist vorzüglich. Da doch die Lösung aus einem Gemisch zweier Säuren mit verschiedenen Dissociationskonstanten besteht (die Säurelösungen sind also nicht isohydrisch), so hatte ich im Gegenteile eine beständige Änderung der Konstanten mit der Verdünnung erwartet. Aus der Thatsache nun, dass den übereinstimmenden Konstanten in der Tabelle zufolge die Säure sich wie eine einheitliche verhält, zog ich zuerst den Schluss, dass die gelöste Mesokampfersäure, nicht analog der Traubensäure, in ihre beiden Komponenten gespalten sei, sondern möglicherweise als Doppelmolekeln mit vier $COOH$-Gruppen sich in der Lösung befinde. Dass letztere Vermutung aber nicht zutrifft, bewies eine Basizitätsbestimmung[3]) mit dem neutralen Natriumsalze, welche folgende Werte ergab:

$v = 32$ $\mu = 70{\cdot}40$
$v = 1024$ $\mu = 83{\cdot}90$ Δ beträgt also 13·5.

---

[1]) Friedel, Ber. (2) 22, 403.
[2]) Walden, Ber. 29, 1692.
[3]) Ostwald, Diese Zeitschr. 1, 105 (1887).

Danach ist die Säure zweibasisch[1]. Die gelöste Mesokampfersäure ist also, ganz analog der Traubensäure, in ihre beiden Komponenten gespalten[2]. Ein weiterer Beweis hierfür ist die Thatsache, dass ein Gemisch gleicher Mengen von *l*-Kampfersäure und *l*-Isokampfersäure dieselbe Leitfähigkeit ergiebt wie die sogenannte Mesokampfersäure, welche ja aus *d*-Kampfersäure und *l*-Isokampfersäure besteht. Da *d*-Kampfersäure und *l*-Kampfersäure gleiche Dissociationskonstanten besitzen ($K = 0{\cdot}00229$[3]), so war letzteres zu erwarten. Tabelle 36 bezeugt dies. (Vergl. mit voriger Tab.)

Tabelle 36.

Gemisch gleicher Teile (je $^1/_{128}$-Mol) von
l-Kampfersäure $K = 0{\cdot}00229$ und
l-Isokampfersäure $K = 0{\cdot}00174$.

v	μ	$100m$	$100k$
64	11·94	3·39	0·00186
128	16·87	4·79	0·00188
256	23·53	6·69	0·00187
512	32·81	9·32	0·00187
1024	45·44	12·91	0·00187
$\mu_\infty = 352$			$K = 0{\cdot}00187$

Im Anschluss an die eben angeführten Messungen von Gemischen nahezu gleich dissociierter Säuren bringe ich noch die eines Gemisches von Adipin- und Pimelinsäure. Die Präparate waren dieselben wie die auf Seite 194 und 196 gemessenen.

Tabelle 37.

Lösung, enthaltend:
$^1/_{64}$-Mol Adipinsäure $K = 0{\cdot}00376$ und
$^1/_{64}$-Mol *n*-Pimelinsäure $K = 0{\cdot}00323$.

32	11·45	3·26	0·00343
64	16·17	4·61	0·00348
128	22·67	6·46	0·00348

[1] Das *Na*-Salz der *d*-Kampfersäure ergab ebenfalls diesen Wert (die ganze Leitfähigkeit des Wassers abgezogen). — Die Zahl für $\Delta = 13{\cdot}5$ liegt zwar denen der einbasischen Säuren näher; es ist aber schon von Bredig (Diese Zeitschrift 13, 222) nachgewiesen worden, dass die schwachen zweibasischen organischen Säuren eine grössere Abweichung aufweisen. So beträgt Δ der *Na*-Salze der Adipin-, Pimelin-, Kork- und Sebacinsäure 15. Da nun die Kampfersäuren noch schwächer sind als die eben genannten, so braucht der Wert $\Delta = 13{\cdot}5$ nicht als Ausnahme betrachtet zu werden.

[2] Eine Bestätigung durch Messung der Gefrierpunktserniedrigung wäre sehr wünschenswert gewesen; ich besass indessen nicht die hierzu nötige Substanzmenge.

[3] Walden, Ber. 29, 1692.

v	μ	$100m$	$100k$
256	31·45	8·96	0·00345
512	43·69	12·45	0·00346
1024	59·86	17·05	0·00342
$\mu_\infty = 351$			$K = 0·00345$

Die Konstanten dieses Gemisches sind, innerhalb der Versuchsfehler, ebenfalls unabhängig von der Verdünnung; sie sind das Mittel der Konstanten der beiden Komponenten.

Aus diesen drei Messungen geht hervor, dass, wenn zwei schwache Säuren nahezu gleich dissociiert sind, ihre gegenseitige Beeinflussung innerhalb der Beobachtungsfehler fällt[1]).

Dibrombernsteinsäure.

Von Herrn Dr. Stobbe erhielt ich die beiden isomeren Dibrombernsteinsäuren; sie waren im hiesigen chemischen Laboratorium von Herrn F. Brauer dargestellt. Beide Säuren sind sehr stark. Schon bei den ersten Verdünnungen ist das erste H-Atom nahezu ganz abdissociiert, so dass eine Berechnung der Konstanten nicht angängig ist. Die Leitfähigkeiten der beiden isomeren Säuren unterscheiden sich nur um etwa 11 %, und zwar ist die schwerer lösliche, gewöhnliche, para-Dibrombernsteinsäure um diesen Betrag stärker als die Iso-Säure. Beide Säuren wurden ohne Erwärmung in Lösung gebracht, damit eine

Tabelle 38.

Para-Dibrombernsteinsäure,

```
       Br
       |
   H—C—COOH
       |
  Br—C—COOH
       |
       H
```

Fp. 230—240° (sublimiert).

	v	μ
	138·5	369
	277	432
	554	498
	1108	558
extrap.	(128)	(364)
Walden	128	367

Tabelle 39.

Iso-Dibrombernsteinsäure,

```
        H
        |
  Br—C—COOH
        |
  Br—C—COOH
        |
        H
```

Fp. 161°.

	v	μ
	65·2	283
	130·4	327
	260·8	370
	521·6	414
	1043	463
	2086	513
	4172	559
interp.	(128)	(325)

[1]) Vergl. hierüber Wakeman, Diese Zeitschr. 15, 163.

Abspaltung von HBr, welche in der Hitze bekanntlich sehr leicht erfolgt, vermieden würde. Leider besass ich nicht genügend Substanz, um die Messungen beider Säuren zum besseren Vergleich bei denselben Verdünnungen ausführen zu können; indessen sind die extra-beziehentlich interpolierten Werte für μ auf 1 % genau anzusehen. Die Leitfähigkeiten der beiden Säuren sind auf S. 216 angegeben.

Walden[1]) hat diese Säuren ebenfalls gemessen, jedoch zeigte die von ihm dargestellte Iso-Säure (Anti) dasselbe Leitvermögen wie die Para-Säure. Eine weitere Reinigung und Prüfung der Iso-Säure hat Walden unterlassen, weshalb er die Frage, ob sich die Leitfähigkeiten beider isomeren Säuren unterscheiden, wahrscheinlich unentschieden lässt. Das Leitvermögen meiner Para-Säure stimmt übrigens mit der Waldenschen Zahl gut (innerhalb 1 %) überein.

2. Die Affinitätsgrössen der sauren Salze zweibasischer organischer Säuren.

Nachdem im allgemeinen Teile (Seite 151—177) die für die Messung der sauren Salze verwendete Methode der Zuckerinversion und die sich daran knüpfenden Fragen besprochen worden sind, und nachdem im vorigen Kapitel die Affinitätsgrössen der freien Säuren ihre Erörterung gefunden haben, gehe ich jetzt zum Hauptteil dieser Abhandlung über, nämlich zur Messung der Inversionsgeschwindigkeiten der sauren Salze, aus denen ihr Dissociationsgrad und aus letzterem dann, nach der Noyesschen Formel, die Affinitätsgrösse der sauren Salze berechnet wird. Dieser Abschnitt schliesst sich demgemäss direkt an die Einleitung an.

Der besseren Orientierung halber erkläre ich nochmals kurz die hier vorkommenden Symbole:

t = die Zeit, in Minuten ausgedrückt, während welcher das Reaktionsgemisch (Zucker + Salzlösung) sich im Dampfbad befand (unter Abzug von $1\frac{1}{4}$ Minuten Zeitkorrektion, vergl. Seite 155);

R = die Rechtsdrehung des Reaktionsgemisches bei $t = o$ (gewöhnlich bestimmt mit einem gleichen Volum Zuckerlösung und Wasser);

L = die berechnete maximale Linksdrehung, welche nach vollständiger Inversion auftreten würde (Vergl. Seite 156 und 160);

b = die gesamte Rohrzuckermenge zu Anfang ($= R + L$);

w = der Drehungswinkel des Reaktionsgemisches zur Zeit t;

---

[1]) Diese Zeitschr. 8, 479 (1891).

x = die während der Zeit t invertierte Rohrzuckermenge $(= R - w)$;
v = das Volum in Litern, in welchem (im Gemisch mit der Zuckerlösung) ein g-Mol des sauren Salzes sich befindet;
c = die Inversionskonstante des sauren Salzes, berechnet nach der Formel[1])

$$c = \frac{\log b - \log (b - x)}{t} . v;$$

$m = \frac{c}{16}$ = der Wasserstoffdissociationsgrad des sauren Salzes, wobei 16 den Proportionalitätsfaktor, d. h. die Inversionskonstante der ganz dissociierten Salzsäure darstellt; 100 m ist demnach die prozentische Wasserstoffdissociation;

s = die Noyessche (H-) Dissociationskonstante des sauren Salzes (des zweiten H-Atoms), berechnet nach der Formel[2])

$$s = \frac{(k + a)\ a\ m^2}{k}, \qquad (1)$$

in der k die Ostwaldsche Dissociationskonstante der freien Säure (des ersten H-Atoms) und a die molekulare Konzentration $\left(\frac{1}{v}\right)$ des sauren Salzes ist. Die Bedeutung von „m“ ist schon gegeben.

In den Fällen, wo die (H-) Dissociation des sauren Salzes (m) mehr als 1 % der Gesamtmenge beträgt, ist die Konstante s nach der Formel[3]):

$$s = \frac{(k + a + H)\ H^2}{k(a - H} \qquad (2)$$

berechnet, in welcher H die molekulare Konzentration der H-Ionen bedeutet $\left(\frac{m}{v}\right)$, die in den folgenden Tabellen in der vorletzten Rubrik (mit 10000 multipliziert) angegeben ist.

Wegen der Kleinheit der Konstanten s sind diese mit 10^6 multipliziert, und zum Vergleich ebenso die Konstante k; K ist wie üblich $= 100\,k$.

Es ist noch nötig, einiges über die Genauigkeit der Konstanten s hinzuzufügen. Ein Fehler von 1 % in m verursacht einen solchen von etwa 2 % in der Konstanten s. Die Bestimmung der Inversionskonstanten (c), aus der m berechnet wird, ist bei denjenigen sauren Salzen, die bei 100° beständig sind, im Mittel auf etwa 2 % genau[4]), wonach eine Abweichung von etwa 5 % in der Konstanten s als vollkommen zulässig angesehen werden muss. Die Werte für s derjenigen sauren

---

[1]) Vergl. Seite 152. [2]) und [3]) Vergl. Seite 148.

[4]) abgesehen von dem sicherlich vorhandenen Mangel an Proportionalität zwischen Inversionsgeschwindigkeit und H-Ionenmenge (vergl. Seite 168 ff.).

Salze, deren Inversionskonstanten infolge einer langsamen Zersetzung bei 100° extrapoliert werden mussten, sind natürlich ungenauer. Der Zweck einer allgemeinen Orientierung dürfte aber trotzdem erreicht sein.

Saure Salze der Oxalsäurereihe.

Ich beginne mit den Homologen der Oxalsäure, bei denen mit successiver Addition von CH_2 die Entfernung der beiden $COOH$-Gruppen zunimmt. Diese Homologen eignen sich vorzüglich zur Prüfung des Ostwaldschen Satzes[1]): „Je näher sich am zweiwertigen Ion die Ladungen liegen, um so schwerer wird sich dieses bilden, um so geringere Tendenz wird somit das zweite H-Atom haben, sich abzuspalten, und umgekehrt," oder wie Noyes diesen Satz ausdrückt: „Die Dissociationskonstante einer zweibasischen Säure ist um so grösser, und die Dissociationskonstante ihres sauren Salzes ist um so kleiner, je näher die zwei Karboxyle einander sind."

Die Präparate verdanke ich Herrn Prof. Stohmann. Ihre Dissociationskonstanten k sind im letzten Kapitel[2]) mitgeteilt, sie wurden gemessen, um bei der Berechnung der Konstante s auch den wirklichen Wert für k des betreffenden Präparates einführen zu können. Letzteres schien besonders notwendig bei der Pimelin-, Kork-, Azelaïn- und Sebacinsäure, denn, wie schon erwähnt, weichen die verschiedenen Angaben von k bei diesen Säuren teilweise ganz beträchtlich von einander ab. Die Malon- und Bernsteinsäure sind mehrfach gereinigte käufliche Präparate; ihre Reinheit wurde dadurch festgestellt, indem ich ihre k-Werte mit denen der älteren Ostwaldschen Messungen verglich. — Es folgen die Messungen der sauren Salze.

Tabelle 40. Saure Salze der Säuren der Oxalsäurereihe.

Saures Salz der	t	w	$b-x$	v	Inversions-Konstante c	$100m$	g-Mol. H-Ionen in 10000 L.	Konstante $s \times 10^6$
Malonsäure	64	6·87	9·33	64	0·04200			
(Trommsdorf) Fp. 134°	173	5·95	8·41	„	0·03223			
$CH_2<^{COOH}_{COOH}$	318	4·80	7·26	„	0·03040			
$K = 0{\cdot}158$ (Ostwald)	64	7·00	9·46	128	0·07199			
$R = 7{\cdot}82$; $L = 2{\cdot}46$;	173	6·05	8·51	„	0·06067			
$b = 10{\cdot}28$	318	5·12	7·58	„	0·05321			
	0	extrapoliert		„	0·080	**0·50**	0·31	**1·0**
	64	7·08	9·54	256	0·1296			
	318	5·17	7·63	„	0·1042			

[1]) Vergl. d. Abh. Seite 145 u. 150. [2]) Vergl. d. Abh. Seite 193 u. 198.

Saures Salz der	t	w	$b-x$	v	Inversions-Konstante c	$100m$	g-Mol. H-Ionen in 10000 L.	Konstante $s\times10^6$
Bernsteinsäure	840	4·17	6·61	64	0·01431			
(Kahlbaum) Fp. 182°	967	3·70	6·14	„	0·01455			
CH_2-COOH			Mittel	„	0·01443	0·090	0·14	
CH_2-COOH	840	4·53	6·97	128	0·02511			
$K = 0·00665$ (Ostwald)	967	4·08	6·52	„	0·02565			
$R = 7·75$; $L = 2·44$;			Mittel	„	0·02538	**0·159**	0·12	2·3
$b = 10·19$	840	4·73	7·17	256	0·04646			
	967	4·42	6·86	„	0·04544			
			Mittel	„	0·04595	0·287	0·11	
Glutarsäure	815	4·98	7·46	128	0·02237			
(Stohmann) Fp. 97°	815	4·92	7·40	„	0·02288			
CH_2-COOH	930	4·52	7·00	„	0·02337			
CH_2			Mittel	„	0·02287	**0·143**	0·11	2·7
	815	5·17	7·65	256	0·04120			
CH_2-COOH	930	4·75	7·23	„	0·04287			
$K = 0·00473$ (vgl. S. 194)	1006	4·42	6·90	„	0.04379			
$R = 7·87$; $L = 2·48$;			Mittel	„	0·04263	0·267	0·10	
$b = 10·35$								
Adipinsäure	353	6·58	9·08	64	0·01082			
(Stohmann) Fp. 150·6°	849	5·02	7·52	„	0·01068			
CH_2-COOH	953	4·73	7·23	„	0·01066			
$(CH_2)_2$			Mittel	„	0·01072	0·067	0·11	
	353	6·70	9·20	128	0·01958			
CH_2-COOH	849	5·22	7·72	„	0·01963			
$K = 0·00376$ (vgl. S. 194)	953	4·97	7·47	„	0·01941			
$R = 7·92$; $L = 2·50$;			Mittel	„	0·01954	**0·122**	0·095	2·4
$b = 10·42$	353	6·75	9·25	256	0·03749			
	849	5·37	7·87	„	0·03672			
	953	5·07	7·57	„	0·03727			
			Mittel	„	0·03716	0·232	0·091	
n-Pimelinsäure	333	6·47	8·87	64	0·01017			
(Stohmann) Fp. 103°	466	5·97	8·37	„	0·01073			
CH_2-COOH	691	5·30	7·70	„	0·01059			
$(CH_2)_3$			Mittel	„	0·01047	0·065	0·10	
	252	6·82	9·22	128	0·01833			
CH_2-COOH	460	6·18	8·58	„	0·01873			
$K = 0·00323$ (vgl. S. 196)	820	5·22	7·62	„	0·01855			
$R = 7·62$; $L = 2·40$;			Mittel	„	0·01854	**0·116**	0·091	2·6
$b = 10·02$								
Korksäure	476	6·47	8·97	128	0·01748			
(Schuchardt) Fp. 141°	822	5·52	8·02	„	0·01769			
	939	5·18	7·68	„	0·01805			
			Mittel	„	0·01774	**0·111**	0·087	2·5

Saures Salz der	t	w	$b-x$	v	Inversions-Konstante c	$100\,m$	g-Mol. H-Ionen in 10000 L.	Konstante $s \times 10^6$
Korksäure	476	6·53	9·03	256	0·03339			
(Schuchardt) Fp. 141°	822	5·55	8·05	„	0·03487			
CH_2-COOH	939	5·27	7·77	„	0·03473			
			Mittel	„	0·03433	0·215	0·084	
$(CH_2)_4$	476	6·55	9·05	512	0·06585			
CH_2-COOH	822	5·62	8·12	„	0·06739			
$K = 0·00299$ (vgl. S. 196)	939	5·32	7·82	„	0·06794			
$R = 7·92$; $L = 2·50$;			Mittel	„	0·06706	0·419	0·082	
$b = 10·42$								
Azelaïnsäure	320	6·70	9·10	128	0·01672			
(Stohmann) Fp. 106–106·5°	492	6·25	8·65	„	0·01660			
CH_2-COOH	632	5·85	8·25	„	0·01707			
			Mittel	„	0·01680	0·105	0·082	2·7
$(CH_2)_5$	333	6·75	9·15	256	0·03029			
CH_2-COOH	466	6·42	8·82	„	0·03038			
$K = 0·00253$ (vgl. S. 197)	840	5·52	7·92	„	0·03111			
$R = 7·62$; $L = 2·40$;			Mittel	„	0·03059	0·191	0·075	
$b = 10·02$								
Sebacinsäure	extrapoliert			128		0·10	0·078	2·6
(Stohmann) Fp. 133°	284	7·00	9·44	256	0·02975			
CH_2-COOH	803	5·80	8·24	„	0·02936			
	972	5·37	7·81	„	0·03036			
$(CH_2)_6$			Mittel	„	0·02982	0·186	0·073	
CH_2-COOH	284	7·03	9·47	512	0·05716			
$K = 0·00238$ (vgl. S. 198)	803	5·85	8·29	„	0·05701			
$R = 7·75$; $L = 2·44$;	972	5·45	7·89	„	0·05839			
$b = 10·19$			Mittel	„	0·05752	0·360	0·070	

Die Inversionskonstanten c des sauren Malonats nehmen mit der Zeit beständig ab, was auf eine langsame Zersetzung desselben in Kohlensäure und Acetat zurückzuführen ist. Es ist ja eine bekannte Thatsache, dass bei höherer Temperatur zwei *COOH*-Gruppen an demselben *C*-Atom nicht haften können. Die Inversionskonstanten sind infolgedessen nach $t = o$ extrapoliert.

Die sauren Salze dieser Reihe sind mit Ausnahme der Pimelin-, Azelaïn- und Sebacinsäure ebenfalls von Trevor gemessen worden. Da der von Trevor angenommene Proportionalitätsfaktor (17·92) aber 12 % höher liegt als mein Wert für denselben (16·00)[1], so können nur unsere Inversionskonstanten (c) direkt miteinander verglichen werden.

Folgende Zusammenstellung erleichtert den Überblick über die Tabelle. Alle Daten der sauren Salze sind hier, wie überall,

[1] Siehe d. Abh. Seite 167 ff.

im folgenden aus der Inversionskonstanten bei $v = 128$ berechnet, aus dem Grunde, weil viele saure Salze bei grösseren Konzentrationen teilweise wegen der geringen Löslichkeit, teilweise auch wegen der kleinen Substanzmenge, welche mir zur Verfügung stand, nicht gemessen werden konnten. Zum Vergleich habe ich aus den Trevorschen Inversionskonstanten (bei $v = 128$) mittels meines Proportionalitätsfaktors (16·0) die prozentische Wasserstoffdissociation (100 m) und auch die Konstante s berechnet und angeführt.

Säure		Saures Salz ($v = 128$)				
		Eigene Messungen			Trevor	
	$k = 10^6$	100 m	g-Mol Wasserstoffionen in 10000 l	$s \times 10^6$	100 m	$s \times 10^6$
Malonsäure	↑ 1580	0·50	0·31	1·0	0·39	0·64
Bernsteinsäure	66·5	0·159	0·12	2·3	0·161	2·4
Glutarsäure	47·3	0·143	0·11	2·7	0·150	2·9
Adipinsäure	37·6	0·122	0·095	2·4	0·123	2·5
n-Pimelinsäure	32·3	0·116	0·091	2·6		
Korksäure	29·9	0·111	0·087	2·5	0·117	2·8
Azelaïnsäure	25·3	0·105	0·082	2·7		
Sebacinsäure	23·8	0·100	0·078	2·6 ↓		

Betrachten wir nun die Resultate, so sehen wir, dass, während k, d. h. die Dissociation des ersten H-Atoms wegen der stufenweisen Entfernung der zweiten $COOH$-Gruppe beständig abnimmt, die Dissociation des zweiten H-Atoms (s) dagegen aus demselben Grunde zunimmt, wie dies auch die Ostwaldsche Hypothese nach der eleganten Erklärung Noyes erfordert. Abgesehen von dem s der Glutarsäure, welcher Wert wahrscheinlich zu hoch bestimmt ist, sind die Konstanten s, von der Pimelinsäure an, innerhalb der Versuchsfehler gleich; die $COOH$-Gruppen sind hier schon soweit von einander entfernt, dass ihre gegenseitige Beeinflussung sehr gering geworden ist.

Die Abhängigkeit der Konstanten k und s von der Entfernung der beiden Karboxyle tritt beim Vergleich der Malonsäure und Bernsteinsäure in besonders auffallender Weise hervor.

Ich will hier darauf hinweisen, dass diese Beziehung auch bei den substituierten Säuren zu beobachten ist:

	$k \times 10^6$	$s \times 10^6$
Methylmalonsäure	860 ↑	0·76
Methylbernsteinsäure	86	1·6 ↓
Äthylmalonsäure	1270 ↑	0·54
Äthylbernsteinsäure	85	1·3 ↓

	$k \times 10^6$	$s \times 10^6$
Dimethylmalonsäure	760 ↑	0·31 ↓
mal-Dimethylbernsteinsäure	123	0·53
mal-Dimethylglutarsäure	52	1·6
mal-Dimethyladipinsäure	42	1·7
fum-Dimethylbernsteinsäure	191 ↑	1·3 ↓
fum-Dimethylglutarsäure	58	1·5
fum-Dimethyladipinsäure	42	1·7

Für alle vier Gruppen gilt die Regel: s ist um so grösser und k ist um so kleiner, je weiter die $COOH$-Gruppen von einander entfernt sind.

Es ist von Interesse zu sehen, wie äusserst gering die Menge der H-Ionen[1]) in der Lösung dieser sauren Salze ist. Das schwächste von den oben gemessenen sauren Salzen ist die mit Sebacinsäure hergestellte Lösung. Wie aus Tabelle 40 zu ersehen ist, enthalten 10000 Liter einer ($v = 512$) Lösung nur 0·07 Grammmolekel H-Ionen, d. h. eine Grammmolekel H-Ionen würde enthalten sein in 143 000 Litern. Trotz dieser grossen Verdünnung (v 512) und dieser geringen H-Ionenmenge sind die Inversionskonstanten vollkommen unabhängig von der Zeit, ein Beweis, wie vorzüglich sich die Methode der Zuckerinversion bei 100° in solchen Fällen, wo das Versuchsobjekt ganz stabil ist, bewährt. Eine Grammmolekel H-Ionen in etwa 150 000 Litern dürfte aber auch wohl für stabile Säuren die geringste H-Ionenkonzentration sein, welche nach dieser Methode erfolgreich gemessen werden kann, denn die Inversionskonstanten noch schwächerer saurer Salze sind nicht mehr unabhängig von der Versuchszeit, die Konstanten nehmen mit dieser zu, wie die Daten der sauren Salze der Δ^2 Tetrahydrophtalsäure (Tabelle 47) und der Kampfersäuren (Tabelle 49) bezeugen. Die extrapolierten Werte ergaben denn auch für diese sauren Salze die ausserordentlich geringe H-Ionenkonzentration, von einer Grammmolekel in 250 000 Litern. Im Falle der l-Isokampfersäure würde sogar eine Grammmolekel erst in 300 000 Litern enthalten sein (vergl. Fussnote zu Seite 251 und 252).

Saure Salze von Malonsäurederivaten.

Durch die Liebenswürdigkeit des Herrn Prof. Stohmann wurde ich in den Stand gesetzt, eine ganze Reihe dieser Säuren zu untersuchen. Leider sind auch viele der substituierten Malonsäuren, ähnlich der Muttersubstanz, bei 100° etwas unbeständig. Ihre Messungen haben aber trotzdem einige recht interessante Thatsachen ergeben.

[1]) Nicht zu verwechseln mit der Dissociationskonstanten (s) des zweiten H-Atoms (siehe Seite 149 der Abhandlung).

Tabelle 41.

Saure Salze der Malonsäuren (inkl. der α-α-Tri- und α-α-Tetramethylendikarbonsäuren).

Nach K der freien Säuren geordnet.

Saures Salz der	t	w	$b-x$	v	Inversions-Konstante c	Proz. H-Diss. $100m$	g-Mol. H-Ionen in 10000 L.	Konstante $s \times 10^6$
α-α-Trimethylendikarbonsäure	120	5·93	8·30	64	0·04059			
$\begin{matrix} CH_2 & & COOH \\ & C & \\ CH_2 & & COOH \end{matrix}$	225	4·62	6·99	„	0·04286			
	368	3·00	5·37	„	0·04613			
	0	extrapoliert		128	0·055	**0·34**	0·27	0·12
Fp. 138·5—139°	120	6·28	8·65	„	0·06207			
$K = 2·14$ (vgl. S. 204)	225	4·97	7·34	„	0·07367			
$R = 7·52$; $L = 2·37$; $c = 9·89$	368	3·33	5·70	„	0·08326			
Dipropylmalonsäure	120	6·85	9·23	128	0·032			
$\begin{matrix} C_3H_7 & & COOH \\ & C & \\ C_3H_7 & & COOH \end{matrix}$	240	6·30	8·68	„	0·03024			
	381	5·52	7·89	„	0·03296			
			Mittel	„	0·03173	**0·198**	0·16	0·05
Fp. 156°	120	7·05	9·44	256	0·04511			
$K = 1·12$ (vgl. S. 201)	240	6·60	8·98	„	0·04469			
$R = 7·52$; $L = 2·37$; $b = 9·89$	381	6·15	8·52	„	0·04354			
			Mittel	„	0·04445	0·278	0·11	
Diäthylmalonsäure	118	6·37	8·73	64	0·02869			
$\begin{matrix} C_2H_5 & & COOH \\ & C & \\ C_2H_5 & & COOH \end{matrix}$	217	5·55	7·91	„	0·02822			
	432	3·83	6·19	„	0·02803			
			Mittel	„	0·02831	0·177	0·28	
Fp. 124°	122	6·40	8·76	128	0·05393			
$K = 0·74$ (Walden)	217	5·60	7·96	„	0·05486			
$R = 7·50$; $L = 2·36$; $b = 9·86$	432	4·15	6·51	„	0·05342			
			Mittel	„	0·05407	**0·338**	0·26	0·18
Methylbenzylmalonsäure	0	extrapoliert		128	0·032	**0·20**	0·16	0·12
$\begin{matrix} CH_3 & & COOH \\ & C & \\ C_6H_5CH_2 & & COOH \end{matrix}$	130	6·93	9·30	„	0·02629			
	240	6·63	9·00	„	0·02187			
Fp. 138°	375	6·33	8·70	„	0·01901			
$K = 0·266$ (vgl. S. 202)	130	7·08	9·45	256	0·03899			
$R = 7·52$; $L = 2·37$;	240	6·72	9·09	„	0·03904			
$b = 9·89$	375	6·50	8·87	„	0·03229			
β-Benzoylisobernsteinsäure	0	extrapoliert		128	0·060	**0·38**	0·29	0·47
$\begin{matrix} C_6H_5CO.CH_2 & & COOH \\ & C & \\ H & & COOH \end{matrix}$	60	7·00	9·37	„	0·05013			
	228	6·42	8·79	„	0·02875			
	334	6·32	8·69	„	0·01711			
Fp. 178—179°	60	7·05	9·42	256	0·09001			
$K = 0·250$ (vgl. S. 202)	130	6·83	9·20	„	0·06183			
$R = 7·52$; $L = 2·37$;	228	6·60	8·97	„	0·04761			
$b = 9·89$	334	6·42	8·79	„	0·03924			

Saures Salz der	t	w	$b-x$	v	Inversions-Konstante c	Proz. H-Diss. $100\,m$	g-Mol. H-Ionen in 10000 L.	Konstante $s \times 10^6$
Methyläthylmalonsäure	122	6·80	9·16	64	0·01678			
$\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{C_2H_5}>C<\genfrac{}{}{0pt}{}{COOH}{COOH}$	217	6·25	8·61	„	0·01737			
	432	5·27	7·63	„	0·01646			
Fp. 118°			Mittel	„	0·01687	0·105	0·16	
$K = 0·161$ (Walden)	132	6·80	9·16	128	0·03102			
$R = 7·50$; $L = 2·36$;	217	6·40	8·76	„	0·03032			
$b = 9·86$	432	5·38	7·74	„	0·03114			
			Mittel	„	0·03083	**0·193**	0·15	**0·17**
Benzylmalonsäure	120	6·28	8·66	64	0·03077			
$\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5.CH_2}{H}>C<\genfrac{}{}{0pt}{}{COOH}{COOH}$	240	5·77	8·15	„	0·02241			
	381	5·27	7·65	„	0·01871			
Fp. 117°	0	extrapoliert		128	0·052	**0·32**	0·25	**0·49**
$K = 0·151$ (Walden)	120	6·57	8·95	„	0·04629			
$R = 7·52$; $L = 2·37$;	240	5·97	8·35	„	0·03920			
$b = 9·89$	381	5·50	7·88	„	0·03316			
Äthylmalonsäure	112	6·42	8·78	64	0·02880			
$\genfrac{}{}{0pt}{}{C_2H_5}{H}>C<\genfrac{}{}{0pt}{}{COOH}{COOH}$	236	5·62	7·98	„	0·02492			
	360	4·87	7·23	„	0·02396			
Fp. 112°	0	extrapoliert		128	0·050	**0·31**	0·24	**0·54**
$K = 0·127$ (Walden)	128	6·48	8·84	„	0·04741			
$R = 7·50$; $L = 2·36$;	236	4.80	8·16	„	0·04459			
$b = 9·86$	360	5·33	7·69	„	0·03753			
Isopropylmalonsäure	125	6·47	8·83	64	0·02452			
$\genfrac{}{}{0pt}{}{(CH_3)_2CH}{H}>C<\genfrac{}{}{0pt}{}{COOH}{COOH}$	240	5·80	8·16	„	0·02179			
	378	5·12	7·48	„	0·02032			
Fp. 86°	0	extrapoliert		128	0·040	**0·25**	0·20	**0·35**
$K = 0·127$ (Walden)	125	6·67	9·03	„	0·03912			
$R = 7·50$; $L = 2·36$;	240	6·00	8·36	„	0·03823			
$b = 9·86$	378	5·43	7·79	„	0·03467			
Heptylmalonsäure	0	extrapoliert		128	0·048	**0·30**	0·23	**0·61**
$\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3(CH_2)_4CH(CH_3)}{H}>C<\genfrac{}{}{0pt}{}{COOH}{COOH}$	120	6·67	9·04	„	0·04160			
Fp. 97—98°	240	6·10	8·50	„	0·03510			
$K = 0·102$ (vgl. S. 200)	360	5·73	8·10	„	0·03082			
$R = 7·52$; $L = 2·37$;	120	6·82	9·19	256	0·06805			
$b = 9·89$	240	6·23	8·60	„	0·06475			
	360	5·83	8·20	„	0·05788			
Oktylmalonsäure		extrapoliert		128	0·048	**0·30**	0·23	**0·65**
$\genfrac{}{}{0pt}{}{C_8H_{17}}{H}>C<\genfrac{}{}{0pt}{}{COOH}{COOH}$	120	6·83	9·20	256	0·06697			
	240	6·23	8·60	„	0·06474			
$K = 0·095$ (vgl. S. 200)	360	5·87	8·24	„	0·05639			
$R = 7·52$; $L = 2·37$;								
$b = 9·89$								
Methylmalonsäure	112	6·42	8·78	64	0·02880			
$\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{H}>C<\genfrac{}{}{0pt}{}{COOH}{COOH}$ Fp. 120—150°	236	5·62	7·98	„	0·02492			
	360	4·87	7·23	„	0·02396			
$K = 0·086$ (Walden)	0	extrapoliert		128	0·050	**0·31**	0·24	**0·76**
$R = 7·50$; $L = 2·36$;	128	6·48	8·84	„	0·04741			
$b = 9·86$	236	5·80	8·16	„	0·04459			
	360	5·33	7·69	„	0·03753			

Saures Salz der	t	w	$b-x$	v	Inversions-Konstante c	Proz. H-Diss. $100m$	g-Mol. H-Ionen in 10000 L.	Konstante $s \times 10^6$
α-α-Tetramethylen-dikarbonsäure. Fp. 158°	0	extrapoliert		128	0·030	**0·19**	0·15	**0·30**
CH_2-CH_2	180	6·42	8·78	„	0·03520			
$CH_2-C<^{COOH}_{COOH}$	348	5·30	7·66	„	0·04002			
	468	4·63	6·99	„	0·04060			
$K = 0·080$ (vgl. S. 205)	180	6·47	8·83	256	0·06683			
$R = 7·48$; $L = 2·36$;	348	5·55	7·91	„	0·06972			
$b = 9·84$	468	4·92	7·28	„	0·07158			
Dimethylmalonsäure	125	6·73	9·09	64	0·01793			
Fp. 186°	240	6·07	8·43	„	0·01808			
$^{CH_3}_{CH_3}>C<^{COOH}_{COOH}$	378	5·42	7·78	„	0·01736			
			Mittel	„	0·01779	0·111	0·17	
$K = 0·076$ (Walden)	125	6·87	9·23	128	0·02908			
$R = 7·50$; $L = 2·36$;	240	6·28	8·64	„	0·03045			
$b = 9·86$	378	5·67	8·03	„	0·03010			
			Mittel	„	0·03021	**0·189**	0·15	**0·31**

Für Malonsäure siehe Tabelle 40.

Die vergleichbaren Daten seien folgendermassen zusammengefasst. Die Säuren sind nach der k-Grösse geordnet.

Tabelle 41 a.

Säure		Saures Salz ($v = 128$)		
	1tes H-Atom $k \times 10^6$	Proz. H-Diss. $100m$	g-Mol Wasserstoffionen in 10000 Litern	2tes H-Atom $s \times 10^6$
α-α-Trimethylendikarbonsäure	21400	0·34	0·27	0·12
Dipropylmalonsäure	11200	9·198	0·16	0·05
Diäthylmalonsäure	7400	0·338	0·26	0·18
Methylbenzylmalonsäure	2660	0·20	0·16	0·12
β-Benzoylisobernsteinsäure	2500	0·38	0·29	0·47
Methyläthylmalonsäure	1610	0·193	0·15	0·17
Malonsäure (Tab. 40)	**1580**	**0·50**	**0·31**	**1·00**
Benzylmalonsäure	1510	0·32	0·25	0·49
Äthylmalonsäure	1270	0·31	0·24	0·54
Isopropylmalonsäure	1270	0·25	0·20	0·35
Heptylmalonsäure	1020	0·30	0·23	0·61
Oktylmalonsäure	950	0·30	0·23	0·65
Methylmalonsäure	860	0·31	0·24	0·76
α-α-Tetramethylendikarbons.	800	0·19	0·15	0·30
Dimethylmalonsäure	760	0·189	0·15	0·31

Zunächst möchte ich auf das verschiedene Verhalten der Malonsäurederivate bei 100° in Bezug auf ihre Stabilität, welche aus dem Vergleich der Inversionskonstanten (in Tab. 41) bei verschiedenen Werten für t zu erkennen ist, aufmerksam machen. Wir ersehen, dass die Inversionskonstanten der sauren Salze der Malonsäure selbst, ferner aller mono-

substituierten Säuren sowohl als die der disubstituierten Methylbenzylmalonsäure mit zunehmender Zeit abnehmen, was, wie schon erwähnt, auf einer teilweisen Zersetzung in Kohlensäure und in das Natriumsalz der entsprechenden einbasischen Säure beruht. Im Gegensatz zu diesen Säuren sind aber die dialkylierten Malonsäuren (Dimethyl-, Methyläthyl-, Diäthyl- und Dipropylmalonsäure) bei 100° vollkommen stabil[1]), wie aus der Unabhängigkeit der Inversionskonstanten von der Zeit zu schliessen ist. — Die Inversionskonstanten der beiden Polymethylensäuren wachsen mit zunehmender Zeit, aus welchem Grunde vermag ich nicht anzugeben.

Ich gehe jetzt zu der Betrachtung der Dissociationskonstanten k und s der Malonsäurederivate über. Da aus chemischen Gründen angenommen werden darf, dass bei sämmtlichen substituierten Malonsäuren (wie die Formeln es versinnbildlichen) die beiden *COOH*-Gruppen gleich weit von einander entfernt sind, so haben wir hier nur den Einfluss zu konstatieren, welchen der Substituent (oder die Substituenten) auf die Dissociation des ersten und des zweiten *H*-Atoms hat. Werfen wir einen Blick auf die obige Tabelle 41a, so suchen wir vergebens nach einem Zusammenhange der k- und s-Werte. Die Konstanten k sind nach der Grösse geordnet; eine gleiche oder umgekehrte Reihenfolge der Konstanten s ist aber absolut nicht vorhanden; letztere scheinen vielmehr ganz willkürlich zu liegen.

Regelmässiger gestalten sich indessen die Beziehungen zwischen den Konstanten k und s, wenn wir die monosubstituierten von den disubstituierten unterscheiden:

	$k \times 10^6$		$s \times 10^6$	
1. Isopropylmalonsäure	1270	↑	0·35	
Äthylmalonsäure	1270		0·54	
Heptylmalonsäure	1020		0·61	
Oktylmalonsäure	950		0·65	
Methylmalonsäure	860		0·76	↓
2. α-α-Trimethylendikarbonsäure	21400	↑	0·12	
Dipropylmalonsäure	11200		0·05	
Diäthylmalonsäure	7400		0·18	
Methylbenzylmalonsäure	2660		0·12	
Methyläthylmalonsäure	1610		0·17	
α-α-Tetramethylendikarbonsäure	800		0·30	
Dimethylmalonsäure	760		0·31	↓

[1]) Analog ist das Verhalten derselben gegen konzentrierte Salpetersäure. Die monoalkylierten Malonsäuren werden von ihr schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Abgabe von 2 Mol Kohlensäure zersetzt, während die dialkylierten Malonsäuren mit Salpetersäure keine Kohlensäure abspalten (siehe Meyer und Jacobson, Lehrbuch der organ. Chemie, Bd. I, 655).

Infolge dieser Anordnung haben sich die Verhältnisse der Konstanten sehr vereinfacht. Unter (1), wo alle Substituenten analoge Radikale, Alkyle, sind, ordnen sich die Konstanten *s* ohne Ausnahme in der umgekehrten Reihenfolge der *k*-Werte. Unter (2), bei den bisubstituierten Säuren, bemerken wir allerdings nicht dieselbe Regelmässigkeit, obgleich eine solche im allgemeinen nicht zu verkennen ist.

Aussichtsvoller werden aber auch hier die Verhältnisse, wenn wir weitere Gruppensonderungen vornehmen, wie beim Vergleich der dialkylierten Säuren für sich zu sehen ist:

	$k \times 10^6$	$s \times 10^6$
Dipropylmalonsäure	11200 ↑	0·05
Diäthylmalonsäure	7400	0·18
Methyläthylmalonsäure	1610	0·17
Dimethylmalonsäure	760	0·31 ↓

Man sieht deutlich, dass die dialkylierten Malonsäuren demselben Gesetz unterworfen sind wie die monoalkylierten Säuren. Der geringe Unterschied zwischen der Diäthyl- und der Methyläthylmalonsäure ist sicherlich Versuchsfehlern zuzuschreiben.

Dieselben Beziehungen gelten für die beiden analogen Polymethylensäuren:

	$k \times 10^6$	$s \times 10^6$
α-α-Trimethylendikarbonsäure	21400 ↑	0·12
α-α-Tetramethylendikarbonsäure	800	0·30 ↓

Das zweite Wasserstoffatom ist um so schwächer, je stärker das erste ist.

Nach diesen Erfahrungen kann folgende Regel aufgestellt werden: Das zweite Wasserstoffatom einer substituierten Malonsäure ist um so schwächer, je stärker das erste Wasserstoffatom ist. Dieser Satz gilt aber, wie wir sehen, nur für Gruppen analog substituierter Malonsäuren, wobei unter analog auch noch ein Unterschied zwischen mono- und disubstituierten Säuren gemacht werden muss. Demgemäss lassen sich die Malonsäuren mit aromatischen Radikalen, die *β*-Benzoylisobernsteinsäure, Benzylmalonsäure und Methylbenzylmalonsäure, in keiner der obigen Gruppen unterbringen. In ihren Molekeln herrschen wahrscheinlich wieder andere Beziehungen. Aber auch bei ihnen finden wir, dass eine geringere Dissociation des zweiten Wasserstoffatoms einer grösseren des ersten entspricht[1]):

[1]) Dass in diesem Falle (siehe folg. Seite oben) die disubstituierte Methylbenzylmalonsäure in die Gruppe der monosubstituierten hineinpasst, ist wohl nur Zufall. Bei der Untersuchung weiterer Glieder würde auch hier wohl eine Sonderung nötig sein. Die $\left(\frac{C_6H_5.CO.CH_2}{H}\right\rangle C \left\langle\frac{COOH}{COOH}\right)$ *β*-Benzoylisobernsteinsäure ist als monosubstituierte Malonsäure aufzufassen.

	$k \times 10^6$	$s \times 10^6$
Methylbenzylmalonsäure	2660 ↑	0·12 │
β-Benzoylisobernsteinsäure	2500 │	0·47 │
Benzylmalonsäure	1510 │	0·49 ↓

Ich füge noch hinzu, dass die Malonsäure selbst ganz vereinzelt dasteht; sie passt in keine der obigen Gruppen, ihre Dissociationskonstante des zweiten Wasserstoffatoms ist viel zu gross. Ziehen wir in Betracht, dass die beobachteten Beziehungen zwischen den Konstanten k und s nur für analog substituierte Malonsäuren gelten, so enthält diese Ausnahmestellung der Muttersubstanz keinen Widerspruch, denn Wasserstoff darf, im engeren Sinne, wohl nicht als Analogon der Alkyle betrachtet werden.

Noch einige Erörterungen über die allgemeinen Verhältnisse der Dissociationskonstanten der Malonsäurederivate.

Werfen wir einen Blick auf die Konstanten (s) des zweiten Wasserstoffatoms in Tabelle 41a, so finden wir, dass sie ausserordentlich klein sind. Das zweite Wasserstoffatom der Malonsäuren ist schwächer als das aller anderen in dieser Abhandlung gemessenen Säuren.

Von Interesse ist ferner die folgende Thatsache. Das zweite Wasserstoffatom sämtlicher substituierten Malonsäuren ist weniger dissociiert als das der Malonsäure selbst, obgleich das erste Wasserstoffatom der hierunter befindlichen disubstituierten Säuren dem der Muttersubstanz, zum Teil beträchtlich, an Stärke überlegen ist. Sehr auffallend ist nun, dass gerade die disubstituierten Säuren, deren erstes Wasserstoffatom stärker ist als das aller anderen Malonsäuren, in Bezug auf das zweite Wasserstoffatom bei weitem die schwächsten sind. Diese Erfahrungen lehren folgendes:

Führen wir in die Malonsäure ein Alkyl ein, so wird hierdurch die Dissociation des ersten sowohl, als die des zweiten Wasserstoffatoms zurückgedrängt. Diese schwächende Wirkung des Alkyls trifft aber das zweite Wasserstoffatom um so mehr, je weniger das erste beeinflusst worden ist.

Wird in die monoalkylierten Säuren ein zweites Alkyl eingeführt, so bewirkt dieses (mit Ausnahme des CH_3-Radykals) eine kräftige Steigerung der Dissociation des ersten Wasserstoffatoms; die des zweiten wird aber noch mehr vermindert[1]). Auch hier herrscht zwischen den

---

[1]) Diese Beziehungen zeigen, dass der von Noyes (siehe d. Abh. Seite 150) auf Grund von Trevors Messungen aufgestellte Satz: „Die Einführung neuer Gruppen in eine zweibasische Säure beeinflusst die Dissociationskonstanten der Säuren (k) und ihrer sauren Salze (s) in dem gleichen

beiden Wasserstoffatomen dieselbe Beziehung wie bei den monoalkylierten Säuren. Die Dimethylmalonsäure besitzt unter allen dialkylierten Derivaten den kleinsten Wert ($K = 0{\cdot}076$), ihre Konstante s ist dagegen die grösste aller dialkylierten Säuren, obgleich sie, wohl bemerkt, noch immer kleiner ist als die s-Werte der monoalkylierten. Letzteres sei erwähnt, um zu zeigen, dass die Dimethylmalonsäure, obgleich ihre Konstante k den kleinsten Wert überhaupt aller Malonsäuren besitzt, doch keine Ausnahme von der Regel macht, dass die Wasserstoffdissociationskonstanten (s) der sauren Salze der dialkylierten Säuren kleiner sind, als die monoalkylierten[1]).

Sinne", keineswegs allgemein gültig ist. In den meisten Fällen ist vielmehr gerade das Gegenteil der Fall, wie sich an der Hand eines grösseren Versuchsmaterials herausgestellt hat, wie wir hier bei den Malonsäuren sehen und auch ferner sehen werden. Noyes war indessen berechtigt, diesen Schluss zu ziehen, denn bei den von Trevor gemessenen Säuren ist der obige Satz zufällig erfüllt. Die einzige von Trevors Säuren, welche mit diesem Satze nicht im Einklang steht, ist die Methylbernstein- oder Brenzweinsäure. In diesem Falle hat das CH_3 die Konstante k der Bernsteinsäure erhöht, die Konstante s dagegen erniedrigt (vergl. Seite 233); also gerade das umgekehrte von dem Noyesschen Satze. Letztere Thatsache ist von Noyes vielleicht übersehen worden.

[1]) Es dürfte nicht ohne Interesse sein, wenn ich darauf hinweise, dass die Verseifungsgeschwindigkeit der Ester dieser Säuren im Zusammenhang zu stehen scheint mit der Stärke des zweiten Wasserstoffatoms. Aus den Arbeiten von Edv. Hjelt (Ber. **29**, 110—111, und 1864—1897 (1896); vergl. auch Referat in dieser Zeitschrift **21**, 155—186) ergiebt sich eine grosse Verschiedenheit der Verseifungsgeschwindigkeiten der alkylierten Malonsäureester; auffallend ist aber zunächst, dass sämtliche dialkylierten Ester bedeutend schwieriger verseift werden als die monoalkylierten, wobei die Dissociationskonstanten k der Säuren nicht massgebend sind. Die Verhältnisse liegen also ganz ähnlich, wie wir sie bei den sauren Salzen getroffen haben. Es hat demnach den Anschein, als ob die Verseifungsgeschwindigkeit abhängig ist von der Stärke des zweiten Wasserstoffatoms, während die Konstante k des ersten hierbei nicht in Frage kommt.

Eine Zusammenstellung der vorhandenen Daten wird dies veranschaulichen:

Ester der	Verseifungsgeschwindigkeit	$s \times 10^6$ zweites H-Atom	$k \times 10^6$ erstes H-Atom
Malonsäure	0·156	1·00	1580
Äthylmalonsäure	0·133	0·54	1270
Methylmalonsäure	0·106	0·76	860
Benzylmalonsäure	0·093	0·49	1510
Isopropylmalonsäure	0·041	0·35	1270
Dimethylmalonsäure	0·022	0·31	760

Obgleich der Parallelismus zwischen Verseifungsgeschwindigkeit und s kein absoluter ist, so lassen die vorhandenen Daten doch einen solchen vermuten.

Es ist wohl kaum nötig, darauf hinzuweisen, dass die Unterschiede der Dissociation der beiden Karboxyle dieser Säuren enorm gross ist. So ist z. B. das erste Wasserstoffatom der Malonsäure 1580 mal so stark dissociirt als ihr zweites. Der grösste Unterschied existiert aber bei der Dipropylmalsäure, deren erstes dem zweiten sogar um den 224,000-fachen Wert überlegen ist.

Ich komme jetzt auf einen Punkt zurück, der schon im vorigen Kapitel[1]) erörtert wurde. Bei Gelegenheit der Bestimmung der Leitfähigkeit verschiedener Malonsäuren fiel mir auf, dass, während die Heptyl- und Oktylmalonsäure sich (mit Baryt und Phenolphtaleïn) scharf titrieren liessen, die doch viel stärkeren dialkylierten Säuren dagegen (mit Ausnahme der Dimethylmalonsäure) einen unscharfen Übergang zeigten; im Falle der Dipropylmalonsäure blieb der Farbenumschlag sogar schon dauernd, nachdem erst ca. 80 % der theoretischen Menge Alkali hinzugefügt worden war. Auch bei der α-α-Trimethylendikarbonsäure machte sich dieser Umstand geltend, dagegen konnte die Tetramethylendikarbonsäure scharf titriert werden.

So rätselhaft mir dieses Verhalten zuerst erschien, hat sich doch hierfür aus der Messung der sauren Salze dieser Säuren eine vollkommene Erklärung ergeben. Denn bei der Betrachtung der Tab. 41a ist es direkt auffallend, dass das zweite Wasserstoffatom gerade dieser nicht titrierbaren Säuren ungewöhnlich schwach ist; die Konstanten s sind so klein, dass eine hydrolytische Spaltung der Neutralsalze stattfinden muss, welche den unscharfen Übergang beim Titrieren zur Folge hat[2]). —

Aus allen diesen Resultaten geht hervor, dass die Methode der Zuckerinversion bei 100°, obgleich sich viele Malonsäuren bei dieser Temperatur teilweise zersetzen, doch genügte, die allgemeinen Beziehungen ausreichend klar zu legen. Wäre der eben erwähnte Missstand nicht vorhanden, so würden die beobachteten interessanten Regelmässigkeiten sich sicherlich noch in ausgeprägterer Weise gezeigt haben.

Saure Salze der Bernsteinsäurederivate.

Die Präparate verdanke ich zum grössten Teile wiederum Herrn Prof. Stohmann. Die beiden isomeren Dimethylbernsteinsäuren erhielt

---

[1]) Vergl. Seite 201.

[2]) Für eine nähere Orientierung über die hier obwaltenden Verhältnisse verweise ich auf die Bemerkungen Ostwalds in seinen „Wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie“ 2. Aufl. 1897 über Hydrolyse, Seite 62, Theorie der Indikatoren Seite 116, und über mehrbasische Säuren Seite 119.

ich von Herrn Prof. **Zelinsky** und die para-Äthylbernsteinsäure von Herrn Prof. **Hjelt**.

Tabelle 42.

Saure Salze der Bernsteinsäuren
(incl. der α-β-Pentamethylendikarbonsäure).

Nach der K der freien Säuren geordnet.

Saures Salz der	t	w	$b-x$	v	Inversions-Konstante c	Proz. H-Diss. $100m$	g-Mol. H-Ionen in 10000 L.	Konstante $s \times 10^6$
d-Weinsäure	15	6·28	8·65	64	0·2483			
$CH(OH)-COOH$	40	4·57	6·94	„	0·2460			
|	60	3·38	5·75	„	0·2512			
$CH(OH)-COOH$			Mittel	„	0·2485	1·55	2·43	
(Stohmann) Fp. 167—170°								
$K = 0·097$ (Ostwald)	30	5·40	7·77	128	0·4471			
$R = 7·52$; $L = 2·37$;	60	3·72	6·09	„	0·4491			
$b = 9·89$	81	2·78	5·15	„	0·4478			
			Mittel	„	0·4480	**2·80**	2·19	**59**
i-Apfelsäure	184	4·33	6·84	64	0·06463			
$CH(OH)-COOH$	336	2·35	4·86	„	0·06342			
|	427	1·47	3·98	„	0·06290			
CH_2-COOH			Mittel	„	0·06365	0·397	0·62	
(Kahlbaum) Fp. 100°								
$K = 0·0399$ (Ostwald)	225	4·08	6·59	128	0·1141			
$R = 7·95$; $L = 2·51$;	336	2·68	5·19	„	0·1160			
$b = 10·46$	427	1·82	4·33	„	0·1148			
			Mittel	„	0·1150	**0·719**	0·56	**8·3**
	184	4·73	7·24	256	0·2213			
	336	2·73	5·24	„	0·2288			
	427	1·93	4·44	„	0·2230			
			Mittel	„	0·2247	1·41	0·55	
Para-Äthylallylbernsteinsäure (fum.)	855	2·33	4·81	128	0·04980			
	930	2·00	4·48	„	0·05003			
$CH(C_2H_5)-COOH$	1006	1·75	4·23	„	0·04945			
|			Mittel	„	0·04976	**0·311**	0·24	**2·3**
$CH(C_3H_5)-COOH$								
(Hjelt) Fp. 164—166°	815	2·65	5·13	256	0·09572			
$K = 0·0269$ (Walden)	930	2·25	4·73	„	0·09358			
	1006	1·98	4·37	„	0·09530			
$R = 7·87$; $L = 2·48$; $b = 10·35$			Mittel	„	0·09487	0·593	0·23	
fum. Dimethylbernsteinsäure	852	3·83	6·27	128	0·03165			
	1023	3·25	5·69	„	0·03164			
$CH(CH_3)-COOH$			Mittel	„	0·03165	**0·198**	0·15	**1·3**
|								
$CH(CH_3)-COOH$	852	4·05	6·49	256	0·05883			
(Zelinsky) Fp. 205—206°	1023	3·43	5·87	„	0·05991			
$K = 0·0191$ (Walden)			Mittel	„	0·05937	0·371	0·15	
$R = 7·75$; $L = 2·44$; $b = 10·19$								

Saures Salz der	t	w	$b-x$	v	Inversions-Konstante c	Proz. H-Diss. $100m$	g-Mol. H-Ionen in 10000 L.	Kon-stante $s \times 10^6$
mal. Dimethylbernstein-	852	5·50	7·94	128	0·01626			
säure	1023	5·05	7·49	„	0·01670			
$CH(CH_3)-COOH$			Mittel	„	0·01648	**0·103**	0·080	**0·53**
$CH(CH_3)-COOH$	852	5·50	7·94	256	0·03252			
(Zelinsky), Fp. 128—129°	1023	5·10	7·54	„	0·03268			
$K = 0·0123$ (Walden)			Mittel	„	0·03260	0·204	0·080	
$R = 7·75$; $L = 2·44$;								
$b = 10·19$								
α-β-Pentamethylendikar-	0	extrapoliert		128	0·01310	**0·082**	0·064	**0·37**
bonsäure	281	6·95	9·34	„	0·01335			
$CH_2<\begin{matrix}CH_2-CH-COOH\\ CH_2-CH-COOH\end{matrix}$	439	6·58	8·97	„	0·01364			
	1013	5·33	7·72	„	0·01416			
	1479	4·20	6·59	„	0·01567			
(Stohmann) Fp. = 161°								
$K = 0·0113$ (vgl. S. 205)								
$R = 7·60$; $L = 2·39$;								
$b = 9·99$								
Propylbernsteinsäure	830	5·05	7·53	128	0·02129			
$CH(C_3H_7)COOH$	855	5·00	7·48	„	0·02111			
	930	4·87	7·35	„	0·02046			
CH_2-COOH			Mittel	„	0·02095	**0·131**	0·102	**1·2**
(Stohmann) Fp. 91°	830	5·23	7·71	256	0·03942			
$K = 0·00886$ (Walden)	930	5·00	7·48	„	0·03881			
$R = 7·87$; $L = 2·48$;	930	4·98	7·46	„	0·03913			
$b = 10·35$			Mittel	„	0·03912	0·245	0·0955	
Äthylbernsteinsäure	866	4·97	7·45	128	0·02109			
$CH(C_2H_5)-COOH$	990	4·62	7·10	„	0·02115			
	1057	4·40	6·88	„	0·02147			
CH_2-COOH			Mittel	„	0·02157	**0·135**	0·105	**1·3**
(Stohmann) Fp. 99°	866	5·33	7·81	256	0·03613			
$K = 0·0085$ (Walden)	990	4·82	7·30	„	0·03920			
$R = 7·87$; $L = 2·48$;	1057	4·70	7·18	„	0·03846			
$b = 10·35$			Mittel	„	0·03793	0·237	0·093	
Methylbernsteinsäure	866	4·72	7·20	128	0·02330			
(Brenzweinsäure)	990	4·32	6·80	„	0·02358			
$CH(CH_3)-COOH$	1057	4·12	6·60	„	0·02362			
			Mittel	„	0·02350	**0·147**	0·115	**1·6**
CH_2-COOH	866	5·08	7·56	256	0·04032			
(Stohmann) Fp. = 112°	990	4·70	7·18	„	0·04107			
$K = 0·0086$ (Walden)	1057	4·45	6·93	„	0·04218			
$R = 7·87$; $L = 2·48$;			Mittel	„	0·04119	0·257	0·101	
$b = 10·35$								

Für Bernsteinsäure siehe Tab. 40.

Die hier zu vergleichenden Zahlen, nach der *k*-Grösse geordnet, sind:

Tabelle 42a.

Säure		Saures Salz ($v = 128$)		
	$k \times 10^6$ 1stes *H*-Atom.	100*m* Proz. *H*-Diss.	g-Mol Wasserstoffionen in 10000 Litern	$s \times 10^6$ 2tes *H*-Atom
Weinsäure	970	2·80	2·19	59
Äpfelsäure	399	0·719	0·56	8·3
para-Äthylallylbernsteinsäure	269	0·311	0·14	2·3
fum-Dimethylbernsteinsäure	191	0·198	0·15	1·3
mal-Dimethylbernsteinsäure	123	0·103	0·080	0·53
Pentamethylendikarbonsäure	113	0·082	0·064	0·37
Propylbernsteinsäure	88·6	0·131	0·102	1·2
Äthylbernsteinsäure	85	0·135	0·105	1·3
Methylbernsteinsäure	86	0·147	0·115	1·6
Bernsteinsäure (Tab. 40)	**66·5**	**0·159**	**0·120**	**2·3**

Ein Vergleich der Kolumnen *k* und *s* lehrt folgendes: Alle Substituenten haben die Dissociation des ersten Wasserstoffatoms erhöht, d. h. sämtliche Bernsteinsäurederivate sind stärker als die Muttersubstanz. Dagegen wird die Dissociation des zweiten Wasserstoffatoms erhöht nur durch Hydroxyl, wie im Falle der Äpfel- und Weinsäure zu ersehen ist, und zwar ist diese Steigerung der Dissociation durch Hydroxyl eine ganz beträchtliche. Alle anderen Substituenten haben eine Erniedrigung der Konstanten *s* der Bernsteinsäure hervorgerufen. *s* der para-Äthylallylbernsteinsäure ist gleich *s* der Bernsteinsäure [1]).

Betrachten wir auch hier, wie bei den Malonsäuren, die Säuren mit analogen Substituenten unter sich:

	$k \times 10^6$	$s \times 10^6$
Bernsteinsäure	66·5	2·3
Methylbernsteinsäure	86	1·6
Äthylbernsteinsäure	85 (86)	1·3
Propylbernsteinsäure	88·6	1·2

so sehen wir, dass die Alkyl-Substituenten die Konstanten *k* und *s* in umgekehrtem Sinne beeinflussen; d. h. das erste Wasserstoffatom einer Alkylbernsteinsäure ist um so stärker und das zweite Wasserstoffatom ist um so schwächer, je grösser das Molekulargewicht des substituierten Alkyls ist.

[1]) Ob man nun, sich auf die Thatsache stützend, dass das Radikal Äthyl die Konstante *s* erniedrigt, annehmen darf, dass Allyl allein, ähnlich dem Hydroxyl, eine Erhöhung derselben bewirken würde, ist sehr fraglich, denn die Wirkung der Substituenten ist keineswegs immer additiven Charakters. Vgl. weiter unten.

Die k-Werte für Methyl- und Äthylbernsteinsäure sind allerdings innerhalb der Versuchsfehler gleich, ihre sauren Salze sind aber merklich verschieden, wie aus ihren Inversionskonstanten c in Tabelle 42 zu erkennen ist. Aus letzterem Grunde glaube ich annehmen zu dürfen, dass der geringe Unterschied zwischen k dieser beiden Säuren, wenn ein solcher überhaupt vorhanden ist, in entgegengesetztem Sinne liegt.

Ich erinnere daran, dass diese Gesetzmässigkeit — das zweite Wasserstoffatom einer alkylsubstituierten Bernsteinsäure ist um so schwächer, je stärker ihr erstes ist — auch für die Malonsäuren gilt.

Was die übrigen Säuren betrifft, so können sie wegen der verschiedenen Natur der Substituenten, nach den Erfahrungen bei den Malonsäuren, nicht in dem Sinne mit einander verglichen werden, wie dies soeben bei den alkylsubstituierten geschehen ist. Es sei aber bemerkt, dass die Konstanten k und s dieser anderen Säuren sich in derselben Reihenfolge ändern; es ist nämlich das saure Salz (s) um so stärker, je stärker ihre freie Säure (k) ist:

	$k \times 10^6$	$s \times 10^6$
Weinsäure (Dioxybernsteinsäure)	970	59
Äpfelsäure (Oxybernsteinsäure)	399	8·3
para-Äthylallylbernsteinsäure	269	2·3
fum.-Dimethylbernsteinsäure	191	1·3
mal.-Dimethylbernsteinsäure	123	0·53
α-β-Pentamethylendikarbonsäure	113	0·37

Durch diese (wohl nur zufällige) Regelmässigkeit will ich mich aber nicht verleiten lassen, irgend welche Schlüsse zu ziehen. Eine durchgreifende Gesetzmässigkeit gilt sicherlich nur für analog substituierte Säuren, wie sich auch hier nach Untersuchung weiterer Glieder wahrscheinlich ergeben wird. (Siehe Malonsäuren.)

Indessen lassen sich auch an diese Resultate einige Betrachtungen anknüpfen. Was die Wirkung des Hydroxyls anbetrifft, so ist zu bemerken, dass, obgleich letzteres auch die Dissociation des ersten Wasserstoffatoms gewöhnlich erhöht, der Einfluss des Hydroxyls auf die Dissociation des zweiten Wasserstoffatoms jedoch am charakteristischsten ist. Denn, während alle anderen Substituenten, wie alle vorhergehenden und auch alle folgenden Versuche bezeugen, nur eine Schwächung bewirkt haben, ist mir kein einziger Fall bekannt geworden, wo das Hydroxyl die Dissociation des zweiten Wassersoffatoms nicht in sogar beträchtlichem Masse gesteigert hätte[1]).

[1]) Einen weiteren, recht interessanten Beweis für diese charakteristische Wirkung des Hydroxyls auf die Dissociation des zweiten Wasserstoffatoms bietet die

Die Weinsäure besitzt von allen bis jetzt untersuchten organischen Säuren die grösste Konstante s[1]); sie übertrifft selbst die der Oxalsäure, welche nach den Trevorschen[2]) Resultaten (für $v = 128$) berechnet den Wert 17 hat. Das zweite Wasserstoffatom der Weinsäure ist (bei $v = 128$) ungefähr so stark wie die Benzoësäure ($K = 0{\cdot}0060$)[3]).

Von einigem Interesse sind die Daten der beiden isomeren Dimethylbernsteinsäuren. Sie sollen indessen erst später bei der Fumar- und Maleinsäure besprochen werden, damit gezeigt werden kann, dass eine Analogie mit diesen geometrisch isomeren Säuren nicht vorhanden ist (vergl. S. 244 u. 245).

Die Konstante s der α-β-Pentamethylendikarbonsäure ist gegen meine Erwartung ausserordentlich klein. Theoretisch sind von dieser Säure zwei geometrisch isomere Modifikationen möglich, die auch thatsächlich bekannt sind. Dem Schmelzpunkt (161°) zufolge — die cis-Form schmilzt bei 140°, die trans-Form bei 160° — ist die obige Säure die trans-

---

Oxymalonsäure (Tartronsäure). Ich habe sie leider nicht messen können; indessen genügt in diesem Falle ein Blick auf den Verlauf der Konstanten k (Ostwald, Diese Zeitschrift **3**, 369) vollkommen zur Überzeugung, dass das zweite Wasserstoffatom der Oxymalonsäure stärker ist als das der Malonsäure. Die Zunahme der Konstanten k, welche auf Grund der Mitwirkung des zweiten Wasserstoffatoms geschieht (vergl. Seite 144), beträgt zwischen den Verdünnungen $v = 32$ bis $v = 2048$ bei der Malonsäure ($K = 0{\cdot}159$ bis $= 0{\cdot}187$) $= 17{\cdot}6\,\%$, bei der Oxymalonsäure ($K = 0{\cdot}107$ bis $= 0{\cdot}155$) $= 44{\cdot}8\,\%$, durch welche Zahlen die obige Annahme vollständig begründet ist, denn alle anderen Substituenten haben die Dissociation des zweiten Wasserstoffatoms der Malonsäure herabgedrückt (vergl. S. 226).

Dieser Fall gewinnt noch dadurch an Interesse, dass die Oxymalonsäure in Bezug auf ihr erstes Wasserstoffatom eine Ausnahme macht: Nach allen anderen Erfahrungen sind die Oxysäuren stets stärker als die Muttersubstanz. Die Konstante der Malonsäure ($K = 0{\cdot}158$) ist aber durch Eintritt des Hydroxyls um $^1/_3$ vermindert worden (Oxymalonsäure, $K = 0{\cdot}105$). Trotzdem ist hier, wie wir gesehen haben, keine Ausnahme vorhanden, was die Begünstigung der Dissociation des zweiten Wasserstoffatoms betrifft.

Es kann hier, glaube ich, kaum der Einwand erhoben werden: „Es handelt sich hier nicht um eine spezifische Eigenschaft des Hydroxyls, sondern um eine solche, die allen stark negativierenden Radikalen zukommt." Und zwar aus dem Grunde nicht, weil andere Radikale, welche, nach ihrem verstärkenden Einfluss auf das erste Wasserstoffatom zu urteilen, einen viel negativierenden Charakter als das Hydroxyl besitzen, die Wirkung des letzteren nicht hervorrufen. — Ausser dem Hydroxyl dürften vielleicht noch die Halogene im stande sein, die Dissociation des zweiten Wasserstoffatoms zu vergrössern. Die sauren Salze halogensubstituierter Säuren habe ich bis jetzt nicht untersucht.

[1]) Vergl. Noyes, Diese Zeitschr. **13**, 417 (1894).

[2]) l. c. 342; Noyes, l. c. **11**, 498.

[3]) Ostwald, Diese Zeitschr. **3**, 246 (1889).

Modifikation, also diejenige, deren Karboxyle am weitesten voneinander entfernt sind, aus welchem Grunde (vergl. S. 239 ff.) die Konstante ($s \times 10^6 = 0{\cdot}37$) mir auffallend niedrig erscheint.

Saure Salze der isomeren Dimethylglutar- und Dimethyladipinsäuren.

Mit Ausnahme der fum.-Dimethylglutarsäure, welche ich von Herrn Prof. Auwers geschenkt erhielt, verdanke ich diese Säuren Herrn Prof. Zelinsky.

Die Daten der Glutarsäuren folgen; zum Vergleich seien auch die der Glutarsäure selbst hinzugefügt:

Tabelle 43.

Saure Salze der Glutarsäuren.

Saures Salz der	t	w	$b-x$	v	Inversions-Konstante c	Proz. Dissoc. $100m$	g-Mol. H-Ionen in 10000 L.	Konstante $s \times 10^6$
fum. α-α-Dimethylglutarsäure	836	5·22	7·66	128	0·01895			
	968	4·92	7·36	„	0·01864			
$CH(CH_3)-COOH$			Mittel	„	0·01880	**0·118**	0·092	**1·5**
CH_2	836	5·40	7·84	256	0·03481			
$CH(CH_3)-COOH$	968	5·03	7·47	„	0·03562			
(Auwers) Fp. 140—141°			Mittel	„	0·03522	0·220	0·086	
$K = 0{\cdot}0058$ (Szyszkowsky)								
$R = 7{\cdot}75$; $L = 2{\cdot}44$; $b = 10{\cdot}19$								
mal. α-α-Dimethylglutarsäure	836	5·25	7·69	128	0·01869			
	968	4·92	7·36	„	0·01865			
$CH(CH_3)-COOH$			Mittel	„	0·01867	**0·117**	0·091	**1·6**
CH_2	836	5·42	7·86	256	0·03447			
$CH(CH_3)-COOH$	968	5·00	7·44	„	0·03607			
(Zelinsky) Fp. 126—127°			Mittel	„	0·03527	0·220	0·086	
$K = 0{\cdot}0052$ (Szyszkowsky)								
$R = 7{\cdot}75$; $L = 2{\cdot}44$; $b = 10{\cdot}19$								
Glutarsäure	Vgl. Tab. 40			128	0·02287	**0·143**	0·11	**2·7**
CH_2-COOH				256	0·04363	0·267	0·10	
CH_2								
CH_2-COOH								
$K = 0{\cdot}00473$								

Die übliche Zusammenstellung ist folgende:

	$k \times 10^6$	$100\,m$	$s \times 10^6$
Glutarsäure	47·3 ↓	0·143	2·7 ↑
mal.-Dimethylglutarsäure	52	0·117	1·6
fum.-Dimethylglutarsäure	58	0·118	1·5

Die beiden Methylgruppen beeinflussen die Dissociation des ersten und des zweiten Wasserstoffatoms in umgekehrtem Sinne, denn während k infolge des Eintritts der Substituenten wächst, nimmt s aus demselben Grunde ab.

Die prozentische Wasserstoffdissociation (100 m) der sauren Salze der beiden Dimethylsäuren ist gleich, weshalb ich vermute, dass die freien Säuren in völlig reinem Zustande ebenfalls gleich dissociiert sind, d. h. gleiche k's besitzen, analog den beiden folgenden Dimethyladipinsäuren.

Tabelle 44.

Saure Salze der Adipinsäuren.

Saures Salz der	t	w	$b-x$	v	Inversions-Konstante c	Proz. Diss. $100\,m$	g-Mol. H-Ionen in 10000 L.	Konstante $s \times 10^6$
fum. α-α-Dimethyladipinsäure	860	5·38	7·82	128	0·01708			
	976	5·07	7·51	„	0·01737			
$CH(CH_3)COOH$			Mittel	„	0·01723	**0·108**	0·084	1·7
CH_2	860	5·55	7·99	256	0·03141			
	976	5·22	7·66	„	0·03247			
CH_2			Mittel	„	0·03194	0·200	0·078	
$CH(CH_3)COOH$								
(Zelinsky) Fp. 140—141°								
$K = 0{\cdot}0042$ (Walden)								
$R = 7{\cdot}75$; $L = 2{\cdot}44$;								
$b = 10{\cdot}19$								
mal. α-α-Dimethyladipinsäure	860	5·35	7·79	128	0·01734			
	976	5·08	7·52	„	0·01729			
$CH(CH_3)COOH$			Mittel	„	0·01732	**0·108**	0·084	1·7
CH_2	860	5·50	7·94	256	0·03221			
	976	5·22	7·66	„	0·03247			
CH_2			Mittel	„	0·03234	0·202	0·079	
$CH(CH_3)COOH$								
(Zelinsky) Fp. = 74—76°								
$K = 0{\cdot}0042$ (Walden)								
$R = 7{\cdot}75$; $L = 2{\cdot}44$;								
$b = 10{\cdot}19$								
Adipinsäure $K = 0{\cdot}00376$	Vgl. Tabelle 40 Seite 220.			128	0·01954	**0·122**	0·095	2·4

Diese Säuren zeigen dieselben Verhältnisse wie die vorhergehenden Glutarsäuren:

	$k \times 10^6$	$100m$	$s \times 10^6$
Adipinsäure	37·6 ↓	0·122	2·4 ↑
fum.-Dimethyladipinsäure	42·0	0·108	1·7
mal.-Dimethyladipinsäure	42·0	0·108	1·7

Saure Salze der Itakonsäuren.

Die nebenstehenden Säuren, mit Ausnahme der Itakonsäure, sind von Herrn Dr. Stobbe dargestellt worden. Die Ergebnisse der Leitfähigkeit wurden schon im vorigen Kapitel[1]) mitgeteilt.

Es ergiebt sich folgende Reihenfolge nach den Werten von k:

	$k \times 10^6$	$100m$	$s \times 10^6$
Methylphenylitakonsäure	236	0·152	0·62
Itakonsäure	**151**	**0·237**	**2·3**
Methyläthylitakonsäure	150	0·105	0·46
Dimethylitakonsäure (Terakonsäure)	140	0·102	0·46

Aus dieser Zusammenstellung geht in klarer Weise hervor, dass die Dissociation des zweiten Wasserstoffatoms der Itakonsäure durch Einführung von Substituenten in dieselbe beträchtlich zurückgedrängt wird, eine Erfahrungsthatsache, die wir auch bei allen anderen Säuren gefunden haben.

Dass auch hier die bekannten[2]) Regelmässigkeiten zwischen analog substituierten Säuren herrschen, bezweifle ich nicht. Da mir Herr Dr. Stobbe noch eine Reihe ähnlicher Derivate versprochen hat, hoffe ich bald im stande zu sein, auch für die Itakonsäuren weiteres Material über die interessanten Beziehungen zwischen der Dissociation des ersten und zweiten Wasserstoffatoms zu liefern.

Die Itakonsäure kann als Methylenbernsteinsäure aufgefasst werden:

$$\begin{array}{ll} CH{=}C{-}COOH & \qquad H_2C{-}COOH \\ \quad\;\; | & \qquad\quad\; | \\ \;\; H_2C{-}COOH & \qquad H_2C{-}COOH \end{array}$$

Itaconsäure ($k \times 10^6 = 151$; $s \times 10^6 = 2{\cdot}3$) — Bernsteinsäure ($k \times 10^6 = 66{\cdot}5$; $s \times 10^6 = 2{\cdot}3$)

Als solche betrachtet, ergiebt sich, dass infolge dieser Doppelbindung das erste Wasserstoffatom um mehr als das Doppelte verstärkt worden ist; die Dissociation des zweiten Wasserstoffatoms ist indessen unverändert.

Saure Salze der Fumar- und Maleïn-, Mesakon- und Citrakonsäure.

Wie schon auf Seite 147 erörtert wurde, sind diese beiden geometrisch isomeren Säurepaare bereits von Trevor gemessen worden. Ob-

---

[1]) Vergl. Seite 211 ff.

[2]) Vergl. die alkylierten Malon- und Bernsteinsäuren Seite 227 ff. und 234.

Tabelle 45. Saure Salze der Itakonsäuren.

Saures Salz der	t	w	$b-x$	v	Inversions-Konstante c	Proz. Dissoc. $100\,m$	g-Mol. H-Ionen in 10000 L.	Konstante $s \times 10^6$
Methylphenylitakonsäure	187	7·10	9·60	128	0·02430			
${CH_3 \atop C_6H_5}>C=C-COOH$	347	6·50	9·00	„	0·02346			
	427	6·08	8·58	„	0·02527			
$H_2C-COOH$			Mittel	„	0·02434	0·152	0·119	0·62
(Stobbe) Fp. 178—179°	200	7·17	9·67	256	0·04147			
$K = 0{\cdot}0236$ (vgl. S. 212)	360	6·58	9·08	„	0·04245			
$R = 7{\cdot}92$; $L = 2{\cdot}50$;	478	6·20	8·70	„	0·04194			
$b = 10{\cdot}42$			Mittel	„	0·04195	0·262	0·102	
	215	7·17	9·67	512	0·07716			
	383	6·65	9·15	„	0·07541			
	480	6·30	8·80	„	0·07820			
			Mittel	„	0·07692	0·481	0·094	
Itakonsäure	284	6·95	9·79	128	0·03723			
$H_2C=C-COOH$	331	6·57	9·41	„	0·03859			
	377	6·33	9·17	„	0·03769			
$H_2C-COOH$			Mittel	„	0·03784	0·237	0·185	2·3
(Stohmann) Fp. 161°	284	7·06	9·90	256	0·07013			
$K = 0{\cdot}0151$ (vgl. S. 211)	331	6·78	9·62	„	0·06981			
$R = 9{\cdot}00$; $L = 2{\cdot}84$;			Mittel	„	0·06997	0·437	0·171	
$b = 11{\cdot}84$	284	7·22	10·06	512	0·1278			
	377	6·83	9·67	„	0·1195			
			Mittel	„	0·1237	0·773	0·151	
Methyläthylitakonsäure	180	7·20	9·64	128	0·01699			
${CH_3 \atop C_2H_5}>C=C-COOH$	803	5·60	8·04	„	0·01637			
	972	5·12	7·56	„	0·01703			
$H_2C-COOH$	312	6·83	9·27	„	0·01679			
(Stobbe)			Mittel	„	0·01680	0·105	0·082	0·46
$K = 0{\cdot}0150$ (vgl. S. 212)	312	6·87	9·31	256	0·03207			
$R = 7{\cdot}75$; $L = 2{\cdot}44$;	803	5·65	8·09	„	0·03220			
$b = 10{\cdot}19$	972	5·18	7·62	„	0·03317			
			Mittel	„	0·03248	0·203	0·079	
	312	6·88	9·32	512	0·06334			
	803	5·70	8·14	„	0·06211			
	972	5·25	7·69	„	0·06446			
			Mittel	„	0·06330	0·396	0·077	
Terakonsäure	252	6·75	9·15	64	0·01001			
(Dimethylitakonsäure)	426	6·20	8·60	„	0·00996			
${CH_3 \atop CH_3}>C=C-COOH$	820	5·05	7·45	„	0·01004			
			Mittel	„	0·01000	0·062	0·098	
$H_2C-COOH$	252	6·90	9·30	128	0·01641			
(Stobbe) Fp. 161—163°	480	6·28	8·68	„	0·01662			
$K = 0{\cdot}0140$ (vgl. S. 211)	820	5·50	7·90	„	0·01611			
$R = 7{\cdot}62$; $L = 2{\cdot}40$;			Mittel	„	0·01638	0·102	0·080	0·46
$b = 10{\cdot}02$								

Tabelle 46. Saure Salze der Fumar- und Maleïn-, Mesakon- und Citrakonsäure.

Saures Salz der	t	w	$b-x$	v	Inversions-Konstante c	Proz. Diss. 100 m	g-Mol. H-Ionen in 10000 L.	Konstante $s \times 10^6$
Fumarsäure	123	2·88	5·34	64	0·1480			
HC—COOH	150	2·17	4·63	„	0·1479			
‖	175	1·53	3·99	„	0·1503			
HOOC—C—H			Mittel	„	0·1487	0·932	1·45	
(Kahlbaum)	142	3·02	5·48	128	0·2462			
Fp. subl. gegen 200°	175	2·37	4·83	„	0·2400			
$K = 0·093$ (Ostwald)	190	2·02	4·48	„	0·2429			
$R = 7·82$; $L = 2·46$;			Mittel	„	0·2430	1·52	1·19	18·
$b = 10·28$	142	3·42	5·88	256	0·4371			
	156	3·07	5·53	„	0·4418			
	180	2·60	5·06	„	0·4375			
			Mittel	„	0·4388	2·74	1·07	
Maleïnsäure	120	5·67	8·13	64	0·05428			
H—C—COOH	205	4·40	6·86	„	0·05481			
‖	385	2·35	4·81	„	0·05483			
H—C—COOH			Mittel	„	0·05464	0·342	0·53	
(Kahlbaum) Fp. 130°	123	6·00	8·46	128	0·08794			
$K = 1·17$ (Ostwald)	218	4·78	7·24	„	0·08935			
$R = 7·82$; $L = 2·46$;	350	3·42	5·88	„	0·08867			
$b = 10·28$			Mittel	„	0·08865	0·55	0·43	0·39
	123	6·23	8·69	256	0·1517			
	218	5·30	7·76	„	0·1432			
	385	3·75	6·21	„	0·1455			
			Mittel	„	0·1468	0·918	0·36	
Mesakonsäure	100	6·05	8·89	64	0·07968			
CH_3—*C—COOH*	142	5·07	7·91	„	0·07896			
‖	181	4·20	7·04	„	0·07984			
HOOC—C—H			Mittel	„	0·07949	0·407	0·78	
(Stohmann) Fp. 202—204°	91	6·47	9·31	128	0·1470			
$K = 0·079$ (Ostwald)	133	5·58	8·42	„	0·1425			
$R = 9·00$; $L = 2·84$;	172	4·82	7·66	„	0·1408			
$b = 11·84$			Mittel	„	0·1434	0·896	0·70	6·8
	104	6·51	9·35	256	0·2525			
	125	6·10	8·94	„	0·2503			
	181	5·00	7·84	„	0·2533			
			Mittel	„	0·2520	1·58	0·62	
Citrakonsäure	210	5·77	8·23	64	0·02941			
CH_3—*C—COOH*	345	4·68	7·14	„	0·02936			
‖	360	4·62	7·08	„	0·02878			
H—C—COOH			Mittel	„	0·02918	0·182	0·29	
(Stohmann) Fp. 91°	263	5·72	8·18	128	0·04822			
$K = 0·340$ (Ostwald)	345	5·10	7·56	„	0·04950			
$R = 7·82$; $L = 2·46$;	360	5·02	7·48	„	0·04907			
$b = 10·28$			Mittel	„	0·04893	0·306	0·24	0·24
	145	6·82	9·28	256	0·07838			
	257	6·12	8·58	„	0·07809			
	360	5·50	7·96	„	0·07893			
			Mittel	„	0·07847	0·491	0·19	

gleich unsere Resultate, was die allgemeinen Beziehungen anbelangt, vollkommen übereinstimmen, zeigen meine Zahlen doch einige nicht unwesentliche Abweichungen, weshalb ich es nicht für überflüssig halte, sie mitzuteilen.

Beim Vergleich mit den Trevorschen[1]) Daten findet man die Übereinstimmung unserer Inversionskonstanten (*c*) für das saure Salz der Mesakonsäure vorzüglich, für das der Fumarsäure leidlich. Im Falle der sauren Salze der beiden cis-Säuren: Maleïn- und Citrakonsäure, unterscheiden sich unsere Inversionskonstanten aber um rund 25%, und zwar sind meine Werte um diesen Betrag niedriger als die Trevorschen.

Eine Angabe Trevors[2]) in Bezug auf die Instabilität der sauren Salze letzterer beiden Säuren habe ich nicht bestätigen können. Trevor sagt: „Besonderes Interesse bietet das Verhalten des sauren Natriummaleïnats und seines Homologons, des Citrakonats. Bei einer bestimmten Verdünnung ($v = 128$ für jenes und $v = 256$ für dieses) fangen diese Salze an, sich bei dieser Temperatur (100°) zu zersetzen, denn es wird weiterhin unmöglich, einen konstanten Wert der Inversionskonstanten zu erlangen. Die zusammengesetztere Säure ist demnach ein wenig stabiler als die einfachere.“ Trevor vermutet, dass das saure Salz der weniger stabilen cis-Form sich bei 100° in die stabilere, isomere trans-Form umwandelt, und thatsächlich deuten auch seine Resultate darauf hin.

Meine Inversionskonstanten der betreffenden sauren Salze zeigen aber nichts derartiges; sie erweisen sich als vollkommen unabhängig von der Zeit, ein strenges Kriterium für die Stabilität einer Säure[3]).

Da das normale Verhalten dieser Säuren, wie ich es gefunden habe, jedenfalls am wahrscheinlichsten ist, nehme ich an, dass die von Trevor beobachtete Instabilität vielleicht auf der Anwendung mangelhafter Präparate beruht.

Ich stelle die miteinander zu vergleichenden Zahlen der Tab. 46 zusammen:

		$k \times 10^6$	($v = 128$) $s \times 10^6$
Fumarsäure	*H—C—COOH* ‖ *HOOC—C—H* :	930 ↓	18 ↑
Maleïnsäure	*H—C—COOH* ‖ *H—C—COOH* :	11700 ↓	0·39

[1]) loc. cit. Seite 342. [2]) loc. cit. 346 u. 347.

[3]) Vergl. Seite 223 und 226 über Malonsäuren; auch Tab. 2, Seite 158.

		$k = 10^6$	$(v = 128)$ $s \times 10^6$
Mesakonsäure	$CH_3-C-COOH$ ‖ $HOOC-C-H$:	790	6·8 ↑
Citrakonsäure	$CH_3-C-COOH$ ‖ $H-C-COOH$:	3400 ↓	0·24

Es giebt wohl kein anderes Beispiel, wo die Tragweite der Ostwaldschen Hypothese[1]) deutlicher zu Tage tritt, als bei diesen Säurepaaren. Die Unterschiede der Dissociation des ersten sowohl, als auch der des zweiten Wasserstoffatoms, welche durch die verschiedene Entfernung der beiden *COOH*-Gruppen (trans- und cis-Form) hervorgerufen werden, sind hier ganz enorme[2]).

Durch die Messung dieser klassischen Beispiele ist uns somit ein Mittel gegeben, mit Leichtigkeit festzustellen, ob in gewissen Fällen eine geometrische Isomerie, ähnlich der der Fumar- und Maleïnsäure, wirklich vorliegt, wenn auf Grund des chemischen Verhaltens zweier Säuren eine solche zu vermuten ist. Wird nun durch das umgekehrte Verhältnis der Stärke der beiden Wasserstoffatome (analog dem obigen Beispiele) eine geometrische Isomerie wahrscheinlich gemacht, so wissen wir, dass die Säure mit starkem ersten und schwachem zweiten Wasserstoffatom als die cis-(maleïnoïde) Modifikation, die Säure mit schwachem ersten und starkem zweiten Wasserstoffatom als die trans-(fumaroïde) Modifikation anzusprechen ist.

Es ist wohl kaum nötig zu erwähnen, dass alle Säurepaare, die dieses Verhältnis zeigen, keineswegs im Sinne der Fumar- und Maleïnsäure isomer zu sein brauchen, wie folgendes Beispiel (von Noyes[3]) nach den Trevorschen Versuchen berechnet) beweist:

o-Phtalsäure: $k = 16^6 = 1210$, $s = 10^6 = 2·2$

Ring: $C-COOH$, $C-COOH$, CH, CH, HC, HC

m-Phtalsäure: $k \times 10^6 = 290$, $s \times 10^6 = 10$

Ring: $C-COOH$, CH, $C-COOH$, CH, HC, HC

Wir beobachten auch hier dieselben Unterschiede wie bei den obigen beiden, geometrisch isomeren Säurepaaren. Der geringere *k*-Wert und der grössere *s*-Wert der *m*-Phtalsäure gegenüber der *o*-Phtalsäure beruht hier allerdings ebenfalls auf einer grösseren Entfernung der *CCOH*-Gruppen von

[1]) Siehe diese Abhandlung: Seite 145 und 150.

[2]) Vergl. Diese Zeitschr. 11, 499.

[3]) Diese Zeitschr. 11, 499.

einander bei der ersteren Säure. Jedoch ist diese grössere Entfernung in diesem Falle nicht durch eine axialsymmetrische Lage (wie bei der Fumarsäure), sondern, wie es die Formel zum Ausdruck bringt, durch die *m*-Stellung der beiden *COOH*-Gruppen bedingt. Wir sehen, dass in diesem Falle trotz der ähnlichen Verhältnisse keine geometrische Isomerie vorliegt. Letztere würde in solchen Fällen aber auch schon aus rein chemischen Gründen ausgeschlossen sein, weshalb man auch niemals veranlasst werden könnte, hier eine solche anzunehmen.

Wir sind jetzt in der Lage, ein Urteil über die Isomerieverhältnisse der beiden Dimethylbernsteinsäuren (s. S. 234 u. 236) zu fällen. Da die (symmetrischen) Dialkylbernsteinsäuren einige Analogien mit der Para-Weinsäure (Traubensäure) und der Anti- oder Mesoweinsäure zeigen, wird einerseits[1]) angenommen, dass ihre Isomerie auf derselben Ursache beruht, weshalb die höher schmelzende, schwerer lösliche Modifikation als die Para-Form, die niedriger schmelzende, leichter lösliche als Anti-Form bezeichnet wird. Andererseits[2]) wird auf eine Ähnlichkeit der beiden Modifikationen mit der Fumar- und Maleïnsäure hingewiesen, und man bezeichnet daher die eine auch als fumaroïde (para-), die andere als maleïnoïde (anti-) Form.

Auf die chemischen Gründe für und gegen jede dieser Annahmen soll hier nicht eingegangen werden; sie sind in den Lehrbüchern der organischen Chemie zu finden.

Betrachten wir aber die physiko-chemischen Konstanten, so sehen wir sofort, dass die folgenden Formeln, welche die geometrische Isomerie versinnbildlichen, mit ihnen durchaus nicht im Einklang stehen,

fum. Dimethylbernsteinsäure

```
        H
        |
HOOC—C—CH3
        |               Fp. 205—206°.
   H—C—COOH
        |
       CH3
```

$k \times 10^6 = 191$

$s \times 10^6 = 1{\cdot}3$

mal. Dimethylbernsteinsäure

```
       CH3
        |
   H—C—COOH
        |               Fp. 128—120°.
   H—C—COOH
        |
       CH3
```

$k \times 10^6 = 123.$

$c \times 10^6 = 0{\cdot}53$

wie aus einem Vergleich mit den obigen Daten der Fumar- und Maleïnsäure ohne weiteres zu erkennen ist. Für die beiden isomeren Dimethylbernsteinsäuren gilt der Satz: Das zweite Wasserstoffatom ist um so stärker, je stärker das erste ist; die Dissociation der beiden Wasser-

---

[1]) Bischoff, Ber. **20**, 2990; **21**, 2106.

[2]) Zelinsky, Ber. **21**, 3169.

stoffatome ändert sich also in gleichem Sinne, und nicht in umgekehrtem, wie bei der Fumar- und Maleïnsäure. Aus dieser Thatsache allein können wir schon mit Sicherheit schliessen, dass es sich bei den beiden isomeren Dimethylbernsteinsäuren um eine geometrische Isomerie [1]) nicht handeln kann, ganz abgesehen von anderen Gründen (Schmelzpunkt, Löslichkeit), der Umstand, das die schwerer lösliche Säure die grössere Konstante k besitzt anstatt umgekehrt [2]).

Wie weit die Verhältnisse der physiko-chemischen Konstanten eine Analogie der Dimethylbernsteinsäuren mit den Weinsäuren wahrscheinlich machen, lässt sich jetzt nicht sagen, da die Dissociationskonstante des zweiten Wasserstoffatoms (s) der Mesoweinsäure noch nicht gemessen worden ist.

Wie die Dimethylbernsteinsäure, existiert auch die Dimethylglutarsäure in zwei sogenannten geometrisch isomeren Modifikationen, welche sich durch Schmelzpunkt und Löslichkeit scharf unterscheiden. Dass auch hier sowohl, wie bei den Dimethylbernsteinsäuren, eine räumliche oder geometrische Isomerie (im Sinne der Fumar- und Maleïnsäure) ausgeschlossen ist, erhellt schon aus der Thatsache, dass beide Modifikationen (nahezu) dieselben k- und s-Konstanten besitzen (vergl. S. 237 u. 238). Ganz dasselbe gilt für die räumlich isomeren Dimethyladipinsäuren (vergl. S. 238 u. 239).

Die Isomerieverhältnisse dieser Säuren dürften noch immer zu den dunkelsten Rätseln der organischen Chemie gehören. Es ist in der That merkwürdig, dass, während sich bei ihnen in Bezug auf Schmelzpunkt und Löslichkeit solche charakteristische Unterschiede geltend machen, diese Säuren trotzdem die gleichen Dissociationskonstanten sowohl des ersten als auch des zweiten Wasserstoffatoms aufweisen.

Saure Salze von *o*-Phtal- und Terephtalsäuren.

In der folgenden Tabelle gebe ich die Messungen der sauren Salze der *o*-Phtalsäure, der Oxyterephtalsäure und einiger hydrierten Phtal- und Terephtalsäuren wieder. Eine äusserst geringe Menge der Oxy-

---

[1]) Im Sinne der Fumar- und Maleïnsäure.

[2]) Die anderen symmetrischen Dialkylbernsteinsäuren (vergl. Walden, Zusammenstellung: Diese Zeitschrift 8, 467) zeigen allerdings die Analogie mit der Fumar- und Maleïnsäure, indem die leichter lösliche, niedriger schmelzende Säure den grösseren k-Wert besitzt. Ob nun aber in Bezug auf das zweite Wasserstoffatom auch die Analogie mit den eben genannten Säuren existiert, ist sehr fraglich. Diese anderen Dialkylbernsteinsäuren waren mir zur Zeit nicht zugänglich, sonst hätte die Frage auch in diesen Fällen entschieden werden können.

terephtalsäure fand ich im hiesigen Institut vor (von v. Barth stammend); die Resultate derselben sind infolge der geringen Substanzmenge etwas unsicher. Da aber der Unterschied zwischen der Oxyterephtalsäure und den anderen Säuren ein sehr beträchtlicher ist, so würde sogar ein grösserer Fehler in der Bestimmung der Konstanten *s* der ersteren Säure das allgemeine Bild nicht trüben. Von den zahlreichen von v. Baeyer entdeckten, hydrierten Säuren waren mir nur 5 zugänglich, welche Herr Prof. Stohmann dem hiesigen Institute geschenkt hatte. Von der cis-Hexahydroterephtalsäure besass ich ebenfalls nur eine sehr geringe Menge, so dass auch hier die Zahlen nur als annähernd richtig zu betrachten sind. Die Inversionskonstanten der Δ^2 Tetrahydrophtalsäure nehmen mit der Zeit zu, die Konstante (c) ist daher extrapoliert worden.

Das Zahlenmaterial folgt:

Tabelle 47.

Saure Salze von *o*-Phtal- und hydrierten *o*-Phtal- und Terephtalsäuren.

Saures Salz der	t	w	$b-x$	v	Inversions-Konstante c	Proz. H-Diss. $100m$	g-Mol. H-Ionen in 10000 L.	Konstante $s \times 10^6$
o-Phtalsäuren:	80	7·08	9·99	32	0·03462			
o-Phtalsäure	135	5·77	8·68	„	0·03453			
CH—COOH			Mittel	„	0·03458	0·216	0·68	
HC *C—COOH*	241	4·68	7·59	64	0·05418			
	300	3·95	6·86	„	0·05277			
			Mittel	„	0·05398	0·337	0·53	
HC *CH*	241	5·45	8·36	128	0·08604			
CH	310	4·58	7·49	„	0·08535			
(Kahlbaum) Fp. 213°			Mittel	„	0·08570	0·536	0·42	1·7
$K = 0{\cdot}121$ (Ostwald)	242	6·15	9·06	256	0·1345			
$R = 9{\cdot}23$; $L = 2{\cdot}91$;	310	5·65	8·56	„	0·1252			
$b = 12{\cdot}14$			Mittel	„	0·1299	0·812	0·32	
$\Delta^{2.6}$-Dihydrophtalsäure	858	3·93	6·43	64	0·01563			
C—COOH	858	3·83	6·33	„	0·01614			
			Mittel	„	0·01589	0·099	0·16	
HC *C—COOH*	347	6·25	8·75	128	0·02797			
H_2C *CH*	427	5·88	8·38	„	0·02836			
	858	4·28	6·78	„	0·02784			
CH_2	858	4·18	6·68	„	0·02879			
(Stohmann) Fp. 215°			Mittel	„	0·02824	0·177	0·14	1·2
$K = 0{\cdot}0165$ (vgl. S. 208)								
$R = 7{\cdot}92$; $L = 2{\cdot}50$;								
$b = 10{\cdot}42$								

Saures Salz der	t	w	$b-x$	v	Inversions-Konstante c	Proz. H-Diss. $100\,m$	g-Mol. H-Ionen in 10000 L.	Konstante $s\times10^6$
Δ^2-Tetrahydrophtalsäure	187	7·50	10·00	64	0·006092			
$HC-COOH$	268	7·28	9·78	„	0·006567			
	377	7·00	9·50	„	0·006808			
H_2C $C-COOH$	427	6·87	9·37	„	0·006910			
	524	6·52	9·02	„	0·007647			
H_2C CH	1108	5·13	7·63	„	0·007818			
CH_2	0	extrapoliert		„	0·0055	0·034	0·054	
(Stohmann) Fp. 215°	130	7·65	10·15	128	0·01123			
$K = 0·0076$ (vgl. S. 208)	268	7·27	9·77	„	0·01332			
$R = 7·92$; $L = 2·50$;	1108	5·32	7·82	„	0·01440			
$b = 10·42$	0	extrapoliert		„	0·010	0·063	0·049	0·32
	130	7·68	10·18	256	0·02008			
	268	7·38	9·88	„	0·02197			
	1108	5·32	7·82	„	0·02879			
	0	extrapoliert		„	0·018	0·113	0·044	
Terephtalsäuren	68	4·62	7·07	512	1·199			
Oxyterephtalsäure	133	2·68	5·12	„	1·150			
$C-COOH$			Mittel	„	1·175			
HC $C(OH)$		geschätzt		128	0·40	2·5	1·95	21
HC CH								
$C-COOH$								
(v. Barth)								
$K = 0·25$ (Ostwald)								
$R = 7·75$; $L = 2·44$;								
$b = 10·19$								
Δ^1-Tetrahydroterephtal-	195	7·13	9·63	256	0·04489			
säure	342	6·63	9·13	„	0·04289			
$C-COOH$	456	6·20	8·70	„	0·04395			
H_2C CH			Mittel	„	0·04391	0·275	0·107	
H_2C CH_2	195	7·23	9·73	512	0·07800			
	342	6·65	9·15	„	0·08445			
$HC-COOH$	456	6·30	8·80	„	0·08230			
(Stohmann) Fp. über 300°			Mittel	„	0·08158	0·510	0·10	
$K = 0·00500$ (vgl. S. 209)								
$R = 7·92$; $L = 2·50$;		extrapoliert		128		0·15	0·12	2·8
$b = 10·42$								
trans-Hexahydroterephtal-	100	8·33	11·08	256	0·03866			
säure	332	7·47	10·22	„	0·03863			
$HC-COOH$	407	7·20	9·95	„	0·03881			
H_2C CH_2			Mittel	„	0·03870	0·242	0·095	
	103	8·35	11·10	512	0·07060			
H_2C CH_2	350	7·50	10·25	„	0·07139			
$HOOC-CH$	407	7·33	10·08	„	0·07069			
(Stohmann) Fp. über 300°			Mittel	„	0·07089	0·443	0·086	
$K = 0·00456$ (vgl. S. 209)								
$R = 8·72$; $L = 2·75$;		extrapoliert		128		0·135	0·105	2·5
$b = 11·47$								

Saures Salz der	t	w	$b-x$	v	Inversions-Konstante c	Proz. H-Diss. $100m$	g-Mol. H-Ionen in 10000 L.	Konstante $s \times 10^6$
cis-Hexahydroterephtalsäure	83	8·42	11·17	256	0·03576			
$HC-COOH$	133	8·25	11·00	„	0·03483			
H_2C CH_2	207	8·00	10·75	„	0·03459			
H_2C CH_2			Mittel	„	0·03506	0·22	0·086	
$HC-COOH$		extrapoliert		128		0·12	0·094	3·0
(Stohmannn) Fp. 215°								
$K = 0·00297$ (vgl. S. 209)								
$R = 8·72$; $L = 2·75$; $b = 11·47$								

Beim Ordnen nach der k-Grösse ergiebt sich folgende Beziehung

o-Phtalsäuren:

	$k \times 10^6$	$100m$	$s \times 10^6$
o-Phtalsäure	2100 ↑	0·536	1·7 ↑
$\Delta^{2.6}$ Dihydrophtalsäure	165	0·177	1·2
Δ^{2} Tetrahydrophtalsäure	76	0·063	0·32

Terephtalsäuren.

Oxyterephtalsäure	2500 ↑	2·5	21 ↑
Δ^{1} Tetrahydroterephtalsäure	50	0·15	2·8
trans-Hexahydroterephtalsäure	45·6	0·135	2·5
cis-Hexahydroterephtalsäure	29·7	0·12	(3·0?)

Obgleich von den *o*-Phtal- und Terephtalsäuren nicht die korrespondierenden Glieder gemessen sind, ersieht man doch deutlich genug, dass die Ostwaldsche Hypothese: Das zweite Wasserstoffatom ist um so stärker, und das erste um so schwächer, je weiter die $COOH$-Gruppen von einander entfernt sind, erfüllt ist. Man bemerkt dies besonders beim Vergleich der Tetrahydrophtal- und der Tetrahydroterephtalsäure:

$C-COOH$ (1); H_2C (6), $C-COOH$ (2); H_2C (5), CH (3); CH_2 (4)

Δ^{2}-Tetrahydrophtalsäure
$k \times 10^6 = 76$
$s \times 10^6 = 0·32$

$C-COOH$ (1); H_2C (6), CH (2); H_2C (5), CH_2 (3); $C-COOH$ (4)

Δ^{1}-Tetrahydroterephtalsäure
$k \times 10^6 = 50$
$s \times 10^6 = 2.8$

In Bezug auf jede Gruppe für sich gilt sowohl für die *o*-Phtalsäuren als auch für die Terephtalsäuren die Regel: Das zweite Wasser-

stoffatom ist um so schwächer, je schwächer das erste ist d. h. der addierte Wasserstoff beeinflusst beide *COOH*-Gruppen in gleichem Sinne.

Das zweite Wasserstoffatom der Oxyterephtalsäure ist naturgemäss ausserordentlich stark, wie ja auch bei allen anderen Oxysäuren gefunden wurde. Ein Vergleich mit der Terephtalsäure wäre (wie zwischen Apfel- und Bernsteinsäure, siehe Seite 234ff.) sehr wünschenswert gewesen; die Muttersubstanz ist aber zu schwer löslich, um der Messung zugänglich zu sein.

Die Isomerie der beiden Hexahydroterephtalsäuren ist nach Baeyer[1]) gleich der Isomerie der Fumar- und Maleïnsäure, also *cis-trans*-Isomerie. Die leichter lösliche Modifikation wird daher als maleïnoïde *cis*-, und die schwerer lösliche als fumaroïde-*trans*-Säure bezeichnet. Allem Anschein nach liegt aber bei diesen Säuren ebensowenig eine derartige geometrische Isomerie vor als im Falle der Dimethylbernsteinsäuren (siehe Seite 244). Ein Widerspruch liegt erstens schon darin, dass die *trans*-Form den grössten k-Wert besitzt, welcher nach dem Beispiele der Fumar- und Maleïnsäure der *cis*-Form zukommt. Zweitens sind die Unterschiede der Konstanten s der beiden isomeren Säuren zu gering, als dass man aus ihnen auf eine verschieden grosse Entfernung (*trans*- und *cis*-Stellung) der Karboxylgruppen schliessen müsste. Die Konstante s der *cis*-Säure ist allerdings etwas unsicher (siehe oben), jedoch glaube ich kaum, dass der angegebene Wert weit vom richtigen liegt.

Saure Salze der Hydromukonsäuren und der Acetylendikarbonsäure.

Erstere beiden Säuren entstammen der Sammlung des hiesigen Instituts, sie sind von Baeyer und Rupe dargestellt. Die Acetylendikarbonsäure erhielt ich von Herrn Prof. Stohmann. s der $\Delta\alpha\beta$-Hydromukonsäure wird nur annähernd richtig sein; die vorgefundene geringe Substanzmenge gestattete keine genaue Untersuchung. Es ist indessen ziemlich sicher, dass s der $\Delta\alpha\beta$-Säure (ebenso wie ihr k) grösser ist als s der $\Delta\beta\gamma$-Säure. Das saure (Na)-Salz der Acetylendikarbonsäure spaltet sehr rasch Kohlensäure ab und geht dabei in das (Na)-Salz der Propiolsäure über:

$$NaOOC - C \equiv C - COOH = CO_2 + NaOOC - C \equiv CH.$$

Die angegebenen Zahlen sind geschätzt; sie dienen deshalb nur zur gröberen Orientierung.

---

[1]) Ann. **245**, 169 (1888); vgl. auch Bischoff, Stereochemie Seite 86 u. 87.

Tabelle 48. **Saure Salze der Hydromukonsäuren und der Acetyledikarbonsäure.**

Saures Salz der	t	w	$b-x$	v	Inversions-Konstante c	Proz. H-Diss. $100\,m$	g-Mol. H-Ionen in 10000 L.	Konstante $s \times 10^6$
$\Delta\beta\gamma$-Hydromukonsäure	120	7.57	10.32	128	0.04896			
(labile Form)	310	6.12	8.87	„	0.04606			
α	364	5.70	8.45	„	0.04672			
CH_2-COOH			Mittel	„	0.04725	0.295	0.23	5.3
βCH	125	7.68	10.43	256	0.08459			
‖ Fp. 195°	301	6.40	9.15	„	0.08343			
γCH	360	6.00	8.75	„	0.08356			
CH_2-COOH			Mittel	„	0.08386	0.524	0.21	
$K = 0.0102$ (vgl. Seite 213)	115	7.87	10.62	512	0.1487			
$R = 8.72$; $L = 2.75$;	301	6.58	9.33	„	0.1524			
$b = 11.47$	364	6.22	8.97	„	0.1501			
			Mittel	„	0.1504	0.940	0.18	
$\Delta\alpha\beta$-Hydromukonsäure stabile Form				128	ca.	0.47		7.9
$CH-COOH$								
CH								
| Fp. 169—170°								
CH_2								
CH_2-COOH								
K (bei v 128) $= 0.0175$ (vgl. Seite 213)								
Acetylendikarbonsäure								
$C-COOH$		spaltet CO_2 ab		128 ca.	3.00	18.8	14.6	
‖‖ Fp. 175°								
$C-COOH$								
(Stohmann) (etwa so stark wie H_2SO_4) vgl. Ostwald, Diese Zeitschr. 3, 381.		($HNaSO_4$ nach Trevor)		128	6.00)	38.		

Die ungesättigte $\Delta\beta\gamma$-Hydromukonsäure geht durch Reduktion in die Adipinsäure über. Beim Vergleichen mit dieser ergiebt sich, dass infolge der Doppelbindung die Dissociation des ersten sowohl, wie des zweiten Wasserstoffatoms erhöht worden ist.

Adipinsäure[1])	$\Delta\beta\gamma$-Hydromukonsäure
CH_2-COOH	CH_2-COOH
CH_2	CH
CH_2	CH
CH_2-COOH	CH_2-COOH
$k \times 10^6 = 37.6$ $\quad s \times 10^6 = 2.4$	$k \times 10^6 = 102$ $\quad s \times 10^6 = 5.3$

[1]) Siehe Seite 194 u. 220.

Aus der schnellen Abnahme der Konstanten k[1]) der $\Delta\alpha\beta$-Hydromukonsäure ist zu schliessen, dass letztere wahrscheinlich ein Gemisch zweier isomeren Säuren darstellt. s ist deshalb nach der k-Grösse bei $v = 128$ berechnet worden. Wie schon erwähnt, ist die Konstante s dieser Säure etwas unsicher.

Das saure Salz der Acetylendikarbonsäure ist ebenso wie die freie Säure ungewöhnlich stark, so dass eine Berechnung der Dissociationskonstanten nicht angängig ist. Die freie Säure[2]) ist etwa so stark wie die Schwefelsäure, ihr saures Salz ist aber nur ungefähr halb so stark wie das der Schwefelsäure, wie aus einem Vergleich der Inversionskonstanten mit den Trevorschen Zahlen vom sauren Natriumsulfat[3]) zu ersehen ist.

Saure Salze von Kampfer-, Kamphoron- und Oxykamphoronsäuren.

d- und *l*-Kampfersäure sowohl, als auch *l*-Isokampfersäure verdanke ich der Liebenswürdigkeit des Herrn Dr. Ossian-Aschan. *i*-Kampfersäure habe ich dargestellt aus gleichen Teilen *d*-Kampfersäure und *l*-Kampfersäure, und Mesokampfersäure aus gleichen Teilen *d*-Kampfersäure und *l*-Isokampfersäure. Die Leitfähigkeitsdaten dieser Mesosäure sind auf S. 214 angegeben. Kamphoronsäure und die beiden Oxykamphoronsäuren stammen von Kachler; ich fand sie in der Sammlung des hiesigen Instituts. Es sind dieselben Präparate, welche seiner Zeit von Herrn Prof. Ostwald auf ihre Leitfähigkeit geprüft wurden.

Die Inversionskonstanten der sauren Salze der Kamphoron- und Oxykamphoronsäuren sind vollkommen normal, d. h. unabhängig von der Zeit, ein Beweis, dass diese Säuren (wenigstens während dieser Zeitintervalle) bei 100° ganz beständig sind. In den Fällen der viel schwächeren sauren Salze der Kampfersäuren mussten die Zeiträume bedeutend grösser genommen werden, um einigermassen messbare Inversionen zu bewirken. Letztere Salze zeigen mit zunehmender Zeit leider ein nicht unerhebliches Ansteigen der Inversionskonstanten. Diese Salze sind auch die schwächsten, die ich untersucht habe; vielleicht macht sich hier schon die Wirkung des Wassers geltend, worauf die Zunahme der Konstanten zurückzuführen wäre[4]). Zur Berechnung von m habe ich die niedrigsten

---

[1]) Vergl. Ostwalds Messung, Baeyer und Rupe, Ann. **256**, 15; siehe auch diese Abhandlung Seite 213.

[2]) Ostwald, Diese Zeitschr. **3**, 381.

[3]) Trevor, Diese Zeitschr. **10**, 342.

[4]) Indessen widersprechen dieser Deutung die Versuche über die Inversion durch die Neutralsalze schwacher Säuren (Seite 162ff.). Ein solches Ansteigen der

Tabelle 49. Saure Salze der Kampfer-, Kamphoron- und Oxykamphoronsäuren.

Nach K der freien Säuren geordnet.

Saures Salz der	t	w	$b-x$	v	Inversions-Konstante c	Proz. Diss. $100m$	g-Mol. H-Ionen in 10000 L.	Konstante $s \times 10^6$
β-Oxykamphoronsäure	40	5·33	7·68	128	0·3414			
$C_9H_{14}O_7$	85	3·43	5·78	„	0·3466			
(Kachler) Fp. 251°	120	2·28	4·63	„	0·3482			
$K = 0·65$ (Ostwald)			Mittel	„	0·3454	**2·16**	1·7	8·4
$R = 7·47$; $L = 2·35$; $b = 9·82$								
α-Oxykamphoronsäure	40	5·88	8·23	128	0·2454			
$C_9H_{14}O_7$	85	4·40	6·75	„	0·2451			
(Kachler) Fp. 216·5	120	3·50	5·85	„	0·2407			
$K = 0·320$ (Ostwald)			Mittel	„	0·2437	**1·52**	1·2	6·5
$R = 7·47$; $L = 2·35$; $b = 9·82$								
Kamphoronsäure $C_9H_{14}O_6$	40	6·93	9·28	128	0·07870			
(Kachler)	85	6·38	8·73	„	0·07695			
$K = 0·0175$ (Ostwald)	120	5·98	8·33	„	0·07626			
$R = 7·47$; $L = 2·35$; $b = 9·82$			Mittel	„	0·07730	**0·483**	0·38	8·3 (?)
i-Kampfersäure	779	6·39	8·74	128	0·008316	**0·052**	0·041	0·72
$C_8H_{14}(COOH)_2$	983	5·95	8·30	„	0·009504			
(Aschan)								
$K = 0·00229$ (Walden)	779	6·39	8·74	256	0·01663			
$R = 7·47$; $L = 2·35$;	983	5·98	8·33	„	0·01862			
$b = 9·82$								
d-Kampfersäure	821	6·45	8·85	128	0·008347	**0·052**	0·041	0·72
$C_8H_{14}(COOH)_2$	1098	5·82	8·17	„	0·009464			
(Aschan)								
$K = 0·00229$ Walden)								
$R = 7·62$; $L = 2·40$; $b = 10·02$								
l-Kampfersäure	821	6·27	8·60	128	0·008217	**0·051**	0·040	0·70
$C_8H_{14}(COOH)_2$	1097	5·58	7·91	„	0·009508			
(Aschan) Fp. 187°								
$K = 0·0029$ (Walden)								
$R = 7·38$; $L = 2·33$; $b = 9·71$								
Mesokampfersäure	821	6·47	8·82	128	0·007266	**0·045**	0·035	0·66
$C_8H_{14}(COOH)_2$	1198	5·83	8·18	„	0·008472			
(Aschan)	821	6·45	8·80	256	0·01485	0·093	0·036	
$K = 0·00187$ (vgl. S. 214)	1198	5·95	8·30	„	0·01560			
$R = 7·47$; $L = 2·35$; $b = 9·82$								
l-Isokampfersäure	821	6·45	8·77	128	0·006612	**0·041**	0·032	0·59
$C_8H_{14}(COOH)_2$	1198	5·92	8·24	„	0·007425			
(Aschan)								
$K = 0·00174$ (Walden)								
$R = 7·35$; $L = 2·32$; $b = 9·67$								

Werte der Inversionskonstanten genommen, welche aber jedenfalls immer noch höher sind als die richtigen. Zum Vergleich der Kampfersäuren unter sich genügen sie aber, da die Zunahme der Inversionskonstanten bei allen fünf sauren Salzen die gleiche zu sein scheint. Die wirklichen *s*-Werte der Kampfersäuren dürften deshalb um ein Drittel niedriger liegen als hier angegeben, was beim Vergleich mit anderen Säuren zu berücksichtigen ist.

Die vergleichbaren Zahlen der Tabelle 49, nach der *k*-Grösse der Säuren geordnet, sind:

	$k \times 10^6$	$100m$	$s \times 10^6$
β-Oxykamphoronsäure	6500	2·16	8·4
α-Oxykamphoronsäure	3200	1·52	6·5
Kamphoronsäure[1]	175	0·48	(8·3?)
i-Kampfersäure	22·9	0·052	0·72
d-Kampfersäure	22·9	0·052	0·72
l-Kampfersäure	22·9	0·051	0·70
Mesokampfersäure	18·7	0·045	0·66
l-Isokampfersäure	17·4	0·041	0·59

Die Konstanten *s* ordnen sich in derselben Reihenfolge wie *k*: das zweite Wasserstoffatom ist um so schwächer, je schwächer das erste ist.

Die *i*-, *d*- und *l*-Kampfersäure besitzen alle drei denselben *k*-Wert; wir sehen, dass auch das zweite Wasserstoffatom derselben gleich stark dissociiert ist. Meso- und *l*-Isokampfersäure sind schwächer als diese Kampfersäuren, auch ihr zweites Wasserstoffatom ist in demselben Verhältnis schwächer geworden.

Aus diesen Daten sichere Schlüsse zu ziehen, welche von den vielen vorgeschlagenen Kampfersäureformeln die wahrscheinlichste ist, dazu fühle ich mich noch nicht berechtigt. Erst nachdem eine Reihe anderer Polymethylensäuren und deren Alkylsubstitutionsprodukte gemessen worden wäre, liesse sich auf Grund der erhaltenen obigen Zahlen wohl ein Urteil bilden.

Die sehr geringe *k*-Grösse der Kampfersäure ruft die Vermutung wach, dass die Karboxylgruppen ziemlich weit von einander entfernt sind[2]). Wäre letzteres etwa der Fall, so hätten die Kampfersäuren eine verhältnismässig grosse *s*-Konstante ergeben müssen, was aber keineswegs zutrifft. Die Annahme einer grösseren Entfernung der Kar-

Inversionskonstanten mit zunehmender Zeit wurde auch bei den sauren Salzen der Polymethylensäuren (Seite 224 ff u. 233) und den sehr schwachen sauren Salzen der Δ^2-Tetrahydrophtalsäure (Seite 247) beobachtet (vergl. auch Seite 223).

[1]) als zweibasisch betrachtet, siehe weiter unten Seite 254 u. 255.

[2]) Ostwald, Diese Zeitschr. 3, 402.

boxyle wird daher in Betracht der kleinen *s*-Werte etwas unwahrscheinlich.

Die Auffassung der Kampfersäure als Methylpropyl-($\alpha\beta$)-tetramethylendikarbonsäure[1]) dürfte mit den Konstanten vielleicht im Einklang stehen:

Kampfersäure?

$$\begin{array}{l} \quad\ CH_3 \\ \quad\ \ | \\ H_2C-C-COOH \\ \ \ |\quad\ \ | \\ H_2C-C-COOH \\ \quad\ \ | \\ \quad\ C_3H_7 \end{array} \qquad \begin{array}{l} k \times 10^6 = 22.9 \\ s \times 10^6 = 0.5 \end{array}$$ [2]).

Die Muttersubstanz, die $\alpha\beta$-Tetramethylendikarbonsäure, existiert in zwei stereoisomeren Formen[3]), deren k-($\times 10^6$)-Grösse nach Walker[3]) für die cis-Form 66·0, für die trans-Form 28·0 beträgt. Durch Einführung der Alkyle: Methyl und Propyl dürfte die Konstante 66·0 schon auf den k-Wert der Kampfersäure (22·9) erniedrigt worden sein. Und dass das zweite Wasserstoffatom der $\alpha\beta$-Polymethylensäuren sehr schwach ist, geht aus meiner Messung der Pentamethylendikarbonsäure[4]) hervor.

α-β-Pentamethylendikarbonsäure.

$$\begin{array}{l} \quad\ \ /CH_2-CH-COOH \\ CH_2 \qquad\qquad | \\ \quad\ \ \backslash CH_2-CH-COOH \end{array} \qquad \begin{array}{l} k \times 10^6 = 113 \\ s \times 10^6 = 0.37. \end{array}$$

Es muss allerdings betont werden, dass über die Wirkung der Alkyle in diesen Säuren nichts bekannt ist. — (Obige Formel der Kampfersäure stimmt auch mit deren Neigung zur Anhydridbildung überein.)

In Bezug auf die Kamphoronsäure ist einiges zu sagen. Sie entsteht bekanntlich bei weiterer Oxydation der Kampfersäure. Sie wird allgemein als dreibasische Säure betrachtet. Ostwald[5]) weist bei Gelegenheit der Leitfähigkeitsmessung darauf hin, dass der Versuch, die Säure mit Baryt und Phenolpthaleïn zu titrieren, keinen scharfen Übergang ergab, woraus er schliesst, dass es sich hier nicht um eine Säure mit drei $COOH$-Gruppen handeln kann, da diese sich ausnahmslos gut titrieren lassen. Er vermutet, dass eines der beiden (in der Kampfer-

---

[1]) Victor Meyer, Ber. **3**, 121; vergl. Bischoff, Stereochemie, S. 383—384.
[2]) die wahrscheinlichste Konstante; siehe oben.
[3]) Für Litteratur siehe Meyer-Jacobson, Lehrb. der organ. Chem. II, 24.
[4]) vergl. diese Abhandlung S. 235.
[5]) Diese Zeitschr. **3**, 403.

säure) neu eingetretenen Sauerstoffatome als phenolisches Hydroxyl und das andere möglicherweise als Karboxylsauerstoff zugegen ist.

Ich habe ebenfalls die Kamphoronsäure titriert und zwar mit demselben Resultat. Es wurden 0·0706 g Säure gelöst. Ist sie dreibasisch, so hätte ich 35 ccm $\frac{\text{Äquiv.}}{36}$ Baryt gebrauchen müssen, ist sie aber zweibasisch, so wären nur 23·3 ccm nötig gewesen. Die Rotfärbung trat ein nachdem 32 ccm Baryt zugesetzt worden waren. Das gebrauchte Quantum Baryt kommt also dem, welches für die Neutralisation dreier *COOH*-Gruppen nötig gewesen wäre, bedeutend näher, es fehlen nur etwa 10% an der erforderlichen Menge, während ca. 43% zu viel Baryt verbraucht worden war, wenn die Säure nur 2 *COOH*-Gruppen hätte.

Diese Umstände erwecken allerdings den Anschein, als ob die Kamphoronsäure wirklich dreibasisch wäre. Das frühere Auftreten der Rotfärbung müsste dadurch erklärt werden, dass man annimmt, die dritte *COOH*-Gruppe sei so wenig dissociiert, dass in Bezug auf diese eine hydrolytische Spaltung des Neutralsalzes stattfindet. Ich erinnere hier nur an den Fall der Dipropylmalonsäure[1]), welche sich auch nicht titrieren liess, und deren zweites Wasserstoffatom nachher als ausserordentlich schwach konstatiert wurde.

Allein gegen diese Annahme einer hydrolytischen Spaltung sprechen alle bisherigen Erfahrungen über dreibasische organische Säuren, welche, wie Prof. Ostwald erwähnt, sich ohne Ausnahme gut titrieren lassen. Auch in einer späteren Abhandlung von Walden[2]) über die Affinitätsgrössen zahlreicher Trikarbonsäuren habe ich keine Angaben über Säuren finden können, welche in dieser Beziehung eine Ausnahme machen.

Indessen scheint es mir auch rätselhaft, dass ein phenolisches Hydroxyl den Säurecharakter einer zweibasischen Säure um über 40% erhöhen kann.

Die Resultate der in Tab. 49 angeführten Messungen vermögen noch kein Licht auf die Verhältnisse zu werfen. Ich hatte genügend Substanz nur zu einer Lösung, und diese wurde dargestellt, indem ich die Kamphoronsäure als zweibasisch betrachtete, d. h. es wurde zur Bereitung des sauren Salzes die Hälfte der theoretisch zur Neutralisation einer zweibasischen Säure nötigen Menge Natronlauge hinzugefügt. Der hohe Wert für *s* rührt wohl davon her, dass die so bereitete Lösung

---

[1]) Vergl. diese Abhandlung Seite 201 und 231.

[2]) Diese Zeitschr. **10**, 563 (1892).

saurer war als ein normales saures Salz. — Sobald es mir gelingt, von der Kamphoronsäure mehr Substanz zu erhalten, werde ich Versuche gleich den folgenden mit Citronensäure ausführen; aus den Resultaten kann man dann wahrscheinlich ersehen, welche von den obigen Annahmen die richtige ist.

Die beiden Oxykamphoronsäuren sind ganz unzweifelhaft zweibasisch. Sie lassen sich, ebenso wie sämtliche Kampfersäuren, scharf titrieren. Es ist auch niemals das Gegenteil behauptet worden; ich erwähne es nur, weil man aus der Gleichheit der Namen schliessen könnte, dass die Oxykamphoronsäure von der obigen Kamphoronsäure sich nur als Oxysäure unterscheidet. — Während sich die Dissociationskonstanten des ersten Wasserstoffatoms der Oxykamphoronsäuren wie 2 zu 1 verhalten, sind die Konstanten der zweiten Wasserstoffatome nicht wesentlich verschieden. Um einen Vergleich anzustellen, welche Wirkung das Hydroxyl auf die Dissociation anderer Säuren ausübt, führe ich die Daten für Äpfel- und Oxyterephtalsäure mit an:

	$k \times 10^6$	$s \times 10^6$
β-Oxykamphoronsäure	6500	8·4
α-Oxykamphoronsäure	3200	6·5
Äpfelsäure	399	8·3
Oxyterephtalsäure	2500	21·0

Mono- und Dinatriumsalz der Citronensäure.

Anhangsweise will ich noch die Messungen an einer Trikarbonsäure mitteilen, die ich auf Veranlassung des Herrn Prof. Ostwald nebenbei ausführte. Als Versuchsobjekt wählte ich die leicht zugängliche Citronensäure, deren Dissociationskonstante k von Walden[1]) bestimmt worden ist.

Aus Waldens[2]) Untersuchungen über die Trikarbonsäuren hat sich ergeben, dass auch die Dissociation der (schwächeren) dreibasischen Säuren (ebenso wie dies bei den zweibasischen der Fall ist) bei geringeren Dissociationsstufen sich sehr wohl der Ostwaldschen Verdünnungsformel anpasst[3]), woraus hervorgeht, dass ihre Dissociation vorzugsweise nach dem Schema:

$$RH_3 = RH_2' + H^{\cdot}$$

stattfindet.

[1]) Diese Zeitschr. 10, 568.
[2]) Diese Zeitschr. 10, 563.
[3]) Vergl. Seite 144 (Einleitung).

Was die Dissociation überhaupt betrifft, so sei daran erinnert[1]), dass, während bei den freien (schwächeren) Säuren (also erstes Wasserstoffatom) die Dissociation nahezu proportional ist der Quadratwurzel aus dem Volum, die Wasserstoffdissociation der sauren Salze zweibasischer Säuren dem Volum selbst annähernd proportional zunimmt, oder mit anderen Worten, dass die H-Ionenkonzentration der sauren Salze (annähernd) unabhängig vom Volum ist.

Es ist nun die Frage, wie wird sich die Wasserstoffdissociation des Mononatriumsalzes einer dreibasischen Säure gestalten, d. h. wie verläuft die Dissociation des Komplexes RH_2'[2]), und ferner, welchem Gesetze unterliegt die Dissociation des Restes (RH'') des Dinatriumsalzes? — Die Spalten „proz. H.-Diss.“ und „g-Mol. H-Ionen etc.“ in folgender Tabelle geben uns hierüber Aufschluss.

Tabelle 50.

Mono- und Dinatriumsalze der Citronensäure.

Saures Salz der	t	w	$b-x$	v	Inversions-Konstante c	Proz. H-Diss. $100m$	g-Mol. H-Ionen in 10000 L.	Dissociations-Konstante
Citronensäure CH_2-COOH / $C(OH)-COOH$ / CH_2-COOH / $K=0.082$ (Walden)	freie Säure (Leitfähigkeit)			64		20·41	31·88	$k \times 10^6$ 820
				128		27·56	21·53	
Mononatriumsalz $R=7.48$; $L=2.36$; $b=9.84$	60	4·42	6·78	64	0·1726			
	110	2·60	4·96	„	0·1731			
	180	0·92	3·28	„	0·1782			
			Mittel	„	0·1746	1·09	1·71	
	60	4·68	7·04	128	0·3101			
	110	3·00	5·36	„	0·3070			
	180	1·30	3·66	„	0·3054			
			Mittel	„	0·3075	1·92	1·50	$k_2 \times 10^6$ 32
Dinatriumsalz $R=7.48$; $L=2.36$; $b=9.84$	300	6·92	9·28	64	0·005441			
	949	5·82	8·18	„	0·005409			
	1110	5·52	7·88	„	0·005610			
			Mittel	„	0·005487	0·034	0·054	
	300	6·98	9·34	128	0·009685			
	949	6·00	8·36	„	0·009548			
	1110	5·78	8·14	„	0·009501			
			Mittel	„	0·009578	0·060	0·047	$k_3 \times 10^6$ 0·70

[1]) Vergl. Seite 144 und 147.

[2]) Na wird bei den angewandten Verdünnungen praktisch ganz abdissociiert sein.

In obiger Tabelle habe ich zum Vergleich auch die von Walden gemessenen Dissociationsgrade der freien Säure (des ersten Wasserstoffatoms) mit angeführt. Wir ersehen aus diesem Beispiel, dass auch der Dissociationsgrad (des ersten Wasserstoffatoms) einer dreibasischen Säure (nahezu) proportional der Quadratwurzel aus dem Volum zunimmt:

$$\sqrt{64} : 20.41 = \sqrt{128} : x,$$

x berechnet sich hieraus zu 28.65, während der gefundene Wert 27.56 beträgt.

Betrachten wir nun das Verhältnis der Dissociationsgrade der sauren Salze bei verschiedenen Verdünnungen, so sehen wir hier ebenfalls die Analogien mit den zweibasischen Säuren: Die Dissociationsgrade (100 mm) des Mono- und auch des Dinatriumsalzes nehmen (annähernd) proportional dem Volum zu, oder wie die nächste Spalte („H-Ionenkonzentration“) deutlich zu erkennen giebt, die H-Ionenkonzentration ist von der Verdünnung der sauren Salze fast unabhängig. Diese Zahlen liefern somit den experimentellen Beweis, dass die Wasserstoffdissociation des Mono- und Dinatriumsalzes einer dreibasischen Säure nach denselben Gesetzen erfolgt, wie die des sauren Salzes einer zweibasischen Säure.

Was die Berechnung der Dissociationskonstanten des zweiten und dritten Wasserstoffatoms betrifft, so übersieht man, nach einer Betrachtung der Gleichgewichtsverhältnisse, wie Noyes[1]) sie uns so klar entwickelt hat, dass die Konstante des zweiten Wasserstoffatoms gerade so berechnet werden kann, wie das s[2]) der zweibasischen Säuren. Anstatt der zwei Gleichgewichtsgleichungen der basischen Säuren:

$$k \times RH_2 = H^{\cdot} \times RH'$$
$$k_2 \times RH' = H^{\cdot} \times R''$$

haben wir im Falle der dreibasischen folgende Beziehungen:

$$k \times RH_3 = H^{\cdot} \times RH_2' \quad (1)$$
$$k_2 \times RH_2' = H^{\cdot} \times RH'' \quad (2)$$
$$k_3 \times RH'' = H^{\cdot} \times R''' \quad (3)$$

Beim Monosalze kommen nur Gleichung (1) und (2) in Betracht, welche identisch sind mit den beiden Gleichungen der zweibasischen

[1]) Diese Zeitschr. 11, 495. Vgl. Seite 149 dieser Abhandlung.

[2]) Die Dissociationskonstante des zweiten Wasserstoffatoms habe ich in dieser Abhandlung, um Verwechselungen zu vermeiden, anstatt mit k_2 bekanntlich mit s bezeichnet.

Säuren, nur mit dem Unterschied, dass wir in der Lösung anstatt das Anion R'' den Komplex (RH'') haben. Die Dissociationskonstante des zweiten Wasserstoffatoms (k_2) der Citronensäure habe ich deshalb auf die übliche Weise berechnet[1]).

Im Falle des Dinatriumsalzes werden die Gleichgewichtsverhältnisse jedenfalls verwickelter liegen. Vorläufig habe ich die Dissociationskonstante des dritten Wasserstoffatoms (k_3) unter der Annahme berechnet, dass in der Lösung des Dinatriumsalzes praktisch keine freie Säure vorhanden ist, womit obige Gleichung (1) wegfällt, und die Stärke des Dinatriumsalzes nur noch von den Dissociationskonstanten des zweiten Wasserstoffatoms (k_2) beeinflusst wird. Die Konstante des dritten Wasserstoffatoms (k_3) ist also berechnet worden nach der Formel:

$$k_3 = \frac{(k_2 + a)\,a m^2}{k_2}.$$

Die so berechneten Dissociationskonstanten der drei Wasserstoffatome der Citronensäure seien hier zum Vergleich zusammengestellt:

erstes Wasserstoffatom:	$k \times 10^6 =$	820
zweites „	$k_2 \times 10^6 =$	32
drittes „	$k_3 \times 10^6 =$	0·70

Obgleich die Unterschiede recht bedeutend sind, sind die Zahlen doch nicht dermassen, wie ich erwartet hatte. Die ausserordentliche Stärke des zweiten Wasserstoffatoms rührt sicherlich von dem Einfluss der Hydroxylgruppe her. Das zweite Wasserstoffatom ist etwa so stark wie die freie Pimelinsäure[2]) ($k \times 10^6 = 32{\cdot}6$); das dritte Wasserstoffatom so stark wie das zweite der Kampfersäure.

Der Übersicht halber seien in Tab. 51 die vergleichbaren Zahlenwerte sämtlicher Säuren, die ich gemessen habe, zusammengestellt, und zwar in derselben Reihenfolge, wie sie auf den vorhergehenden Seiten besprochen worden sind. Die mit einem Stern (*) vermerkten Säuren sind auch in Bezug auf ihr k von mir untersucht worden (siehe Seite 193—217). Für Citate der anderen k-Werte vergleiche die Tabellen der sauren Salze.

Zum Schlusse füge ich noch einiges über die allgemeinen Ergebnisse der vorstehenden Messungen, über die Beziehung zwischen der Stärke des ersten und des zweiten Wasserstoffatoms hinzu.

---

[1]) Da aber die Dissociation nahezu 2% beträgt, so ist die Konstante nach Noyes' Formel (7) Formel (1) dieser Abhandlung berechnet worden (siehe Seite 218).

[2]) Siehe Seite 196.

Tabelle 51.
Zusammenstellung.

Säure		$k \times 10^6$	Saures Salz ($v = 128$) Prozent H-Dissoc. $100m$	g-Mol H-Ionen in 10000 Litern	Konstante $s \times 10^6$
Malonsäure		1580	0·50	0·31	1·0
Bernsteinsäure		66·5	0·159	0·12	2·3
Glutarsäure	*	47·3	0·143	0·11	2·7
Adipinsäure	*	37·6	0·122	0·095	2·4
norm. Pimelinsäure	*	32·3	0·116	0·091	2·6
Korksäure	*	29·9	0·111	0·087	2·5
Azelaïnsäure	*	25·3	0·105	0·082	2·7
Sebacinsäure	*	23·8	0·10	0·078	2·6
αα-Trimethylendikarbonsäure	*	21400	0·34	0·27	0·12
Dipropylmalonsäure	*	11200	0·198	0·16	0·05
Diäthylmalonsäure		7400	0·338	0·26	0·18
Methylbenzylmalonsäure	*	2660	0·20	0·16	0·12
β-Benzoylisobernsteinsäure	*	2500	0·38	0·29	0·47
Methyläthylmalonsäure		1610	0·193	0·15	0·17
Benzylmalonsäure		1510	0·32	0·25	0·49
Äthylmalonsäure		1270	0·31	0·24	0·54
Isopropylmalonsäure		1270	0·25	0·20	0·35
Heptylmalonsäure	*	1020	0·30	0·23	0·61
Oktylmalonsäure	*	950	0·30	0·23	0·65
Methylmalonsäure		860	0·31	0·24	0·76
αα-Tetramethylendikarbonsäure	*	800	0·19	0·15	0·30
Dimethylmalonsäure		760	0·189	0·15	0·31
Weinsäure		970	2·80	2·19	59
Äpfelsäure		399	0·72	0·56	8·3
para-Äthylallylbernsteinsäure		269	0·31	0·24	2·3
fum -Dimethylbernsteinsäure		191	0·198	0·15	1·3
mal.-Dimethylbernsteinsäure		123	0·103	0·080	0·53
α-β-Pentamethylendikarbonsäure	*	113	0·082	0·064	0·37
Propylbernsteinsäure		88·6	0·131	0·102	1·20
Äthylbernsteinsäure		85	0·135	0·105	1·3
Methylbernsteinsäure		86	0·147	0·115	1·6
fum. αα-Dimethylglutarsäure		58	0·118	0·092	1·5
mal. „		52	0·117	0·091	1·6
fum. αα-Dimethyladipinsäure		42	0·108	0·084	1·7
mal. „		42	0·108	0·084	1·7
Methylphenylitakonsäure	*	236	0·152	0·119	0·62
Itakonsäure	*	151	0·237	0·185	2·3
Methyläthylitakonsäure	*	150	0·105	0·082	0·46
Terakonsäure (Dimethylitakonsäure)	*	140	0·102	0·086	0·46
Fumarsäure		930	1·52	1·19	18·0
Maleïnsäure		11700	0·55	0·43	0·39
Mesakonsäure		790	0·896	0·70	6·8
Citrakonsäure		3400	0·306	0·24	0·24
o-Phtalsäure		1210	0·536	0·42	1·7
$\Delta^{2.6}$-Dihydrophtalsäure		165	0·177	0·14	1·2

Säure		$k \times 10^6$	Saures Salz ($v = 128$) Prozent H-Dissoc. $100m$	g-Mol H-Ionen in 10000 Litern	Konstante $s \times 10^6$
Δ^2-Tetrahydrophtalsäure	*	76	0·063	0·049	0·32
Oxyterephtalsäure	*	2500	2·5	1·95	21·
Δ^1-Tetrahydroterephtalsäure	*	50	0·15	0·12	2·8
trans-Hexahydroterephtalsäure	*	45·6	0·135	0·105	2·5
cis- „	*	29·7	0·12	0·094	3·0
$\Delta\beta\gamma$-Hydromukonsäure (labil)	*	102	0·295	0·23	5·3
$\Delta\alpha\beta$- „ (stabil)	*	175	0·47		7·9
Acetylendikarbonsäure		sehr stark (H_2SO_4)	19·	15·	
β-Oxykamphoronsäure		6500	2·16	1·7	8·4
α- „		3200	1·52	1·2	6·5
Kamphoronsäure		175	0·483	0·38	8·3(?)
i-Kampfersäure		22·9	0·052	0·041	0·72
d- „		22·9	0·052	0·041	0·72
l- „		22·9	0·051	0·040	0·70
Mesokampfersäure	*	18·7	0·045	0·035	0·66
l-Isokampfersäure		17·4	0·041	0·032	0·59
Citronensäure		820·			
2tes H-Atom			1·92	1·50	$k_2 \times 10^6$ 32·
3tes H-Atom			0·060	0·047	$k_3 \times 10^6$ 0·70

Zuerst sei betont, dass der Inhalt des Ostwaldschen Satzes (vergleiche Einleitung) über die Ursache der Stärke und Schwäche des ersten und zweiten Wasserstoffatomes sich in allen Resultaten wiederspiegelt. Bei allen vergleichbaren Säuren [1]) finden wir: Das zweite Wasserstoffatom ist um so stärker und das erste Wasserstoffatom ist um so schwächer, je näher die beiden Karboxylgruppen an einander sind, und umgekehrt. Hiervon überzeugt man sich durch einen Blick auf die Konstanten k und s der homologen Säuren der Oxalsäurereihe, der Methyl- und Äthyl- substituierten Malon- und Bernsteinsäuren, ferner der dimethylierten Malon-, Bernstein-, Glutar- und Adipinsäure [2]). Für jede dieser Säuregruppen gilt die obige Beziehung. Bei den höheren Homologen der Oxalsäurereihe finden wir indessen, dass von der Pimelinsäure an die Dissociationskonstanten innerhalb der Versuchsfehler gleich sind: Hier ist die Entfernung der beiden $COOH$-Gruppen schon so gross, dass ihre gegenseitige Beeinflussung sehr gering geworden ist. —

[1]) Homologe Säuren mit stufenweiser Entfernung der $COOH$-Gruppen.
[2]) Vergl. Seite 222—223.

Besonders bei den isomeren Säuren, deren Isomerie auf einer verschiedenen Entfernung der Karboxylgruppen von einander beruht, tritt der hierdurch verursachte Unterschied der Stärke der beiden Wasserstoffatome deutlich hervor. Ich verweise nur auf die klassischen Fälle der Fumar- und Maleïnsäure[1]) und der Mesakon- und Citrakonsäure[1]), ferner auf einen Vergleich der Konstanten der Tetrahydrophtalsäure mit der der Tetrahydroterephtalsäure[2]).

Betrachten wir jetzt die Wirkung der Substituenten auf die Dissociation des ersten und zweiten Wasserstoffatoms einer Säure, so fällt zunächst folgende allgemeine Thatsache auf: Das zweite Wasserstoffatom aller substituierten Säuren ist schwächer als das der Muttersubstanz, nur Hydroxyl vermag eine Erhöhung hervorzurufen[3]).

Die Wirkung der Substituenten auf die Dissociation des ersten Wasserstoffatoms ist bekanntlich sehr mannigfach. Während ein und derselbe Substituent z. B. die Konstante k der Malon- und Fumarsäure erniedrigt, erhöht er die der Bernstein- und Glutarsäure. Dagegen zeigt sich der Einfluss des Substituenten (mit Ausnahme des Hydroxyl, wie eben erwähnt) auf die Dissociation des zweiten Wasserstoffatoms bei den untersuchten Säuren immer in derselben Richtung: die Konstante s aller substituierten Säuren ist kleiner als das s der Muttersubstanz. Das Hydroxyl allein bildet eine Ausnahme; die Konstanten s sind hier, bei den Oxysäuren, den anderen gegenüber ausserordentlich gross.

Wie gänzlich verschieden die Wirkung der Substituenten auf die Dissociation der beiden Wasserstoffatome ist, davon überzeugt man sich durch einen Blick auf die Konstanten k und s der Malonsäuren. Es ist recht auffallend, dass gerade diejenigen Säuren, die den grössten K-Wert haben (Diäthyl- und Dipropylmalonsäure), die kleinste s-Konstante aufweisen[4]). Die starke Dipropylmalonsäure ($K = 1{\cdot}12$) ist in Bezug auf ihr zweites Wasserstoffatom sogar so schwach, dass eine Titration der Säure unmöglich ist, denn der Farbenumschlag des Phenolphtaleïns tritt schon ein, nachdem erst etwa 80 % Alkali hinzugefügt sind[5]).

Die wichtige Frage, ob regelmässige Beziehungen zwischen der Wirkung der Substituenten auf die Dissociation des ersten und zweiten Wasserstoffatoms vorliegen, muss entschieden bejaht werden. Auf Grund der Resultate der alkylierten und dialkylierten Malonsäuren und der alkylierten Bernsteinsäuren dürfte folgender Satz von allgemeiner Gültigkeit sein:

---

[1]) Seite 239 ff. [2]) Seite 248. [3]) Vergl. hierüber Seite 234 ff.
[4]) Siehe Tab. 41 (a); auch Seite 229 ff. [5]) S. Seite 231.

Die Dissociationskonstante (s) des zweiten Wasserstoffatoms einer substituierten Säure ist um so kleiner, je grösser die Dissociationskonstante (k) des ersten Wasserstoffatoms ist, d. h. der Einfluss der Substituenten auf die Dissociation der beiden Wasserstoffatome äussert sich im umgekehrten Sinne.

Dieser Satz wird, wie man sieht, durch die eben erwähnten Resultate vollkommen bestätigt. Er gilt aber, wie auf S. 228 erklärt wurde nur für analoge Substituenten. Es ist zu betonen, dass er in direktem Widerspruche[1]) zu dem Noyesschen Satze[2]) steht: „Die Einführung neuer Gruppen in eine Säure beeinflusst die Dissociationskonstante (k) der Säure und die (s) ihres sauren Salzes in dem gleichen Sinne.“ Noyes gelangte zu dieser Ansicht auf Grund der Trevorschen Resultate der Malon-, Äthylmalon- und Dimethylmalonsäure, sowie der Fumar- und Methylfumarsäure. Diese Säuren sind auch von mir gemessen worden; betrachten wir die betreffenden Zahlenwerte, so finden wir bei ihnen auch zufällig den Noyesschen Satz erfüllt,

	$k \times 10^6$		$s \times 10^6$	
Malonsäure	1580	↑	1·0	↑
Äthyl- „	1270		0·54	
Dimethyl- „	760		0.31	
Fumarsäure	930	↑	18·0	↑
Methyl- „	790		6·8	
Maleïnsäure	11700	↑	0·39	↑
Methyl- „	3400		0·24	

denn die Konstante s ist desto kleiner, je kleiner k ist. Aber, wie gesagt, diese Beziehungen sind nur zufällige; sie sind, wie wir an einem grösseren Versuchsmaterial deutlich gesehen haben, keineswegs allgemein gültig, wie dies z. B. schon aus folgenden Daten hervorgeht, wo das Verhältnis gerade umgekehrt ist.

	$k \times 10^6$		$s \times 10^6$	
Malonsäure	1580		1·00	↑
Diäthyl- „	7400	↓	0·18	
Bernsteinsäure	66·5		2·3	↑
Methyl- „	86	↓	1·6	
Glutarsäure	47·3		2·7	↑
Dimethyl- „	52	↓	1·6	

Man ersieht somit, dass beim Vergleich einer substituierten Säure mit ihrer Muttersubstanz sich keine vollkommene Regelmässigkeit er-

---

[1]) Vergl. Seite 229 Fussnote. [2]) Siehe auch Einleitung Seite 150.

giebt, denn einmal beeinflusst der Substituent die Dissociation der beiden Wasserstoffatome in gleichem, ein ander Mal in umgekehrtem Sinne. Wir erkennen bei einem solchen Vergleich nur eine Regelmässigkeit, nämlich, dass die Konstante *s* aller untersuchten, substituierten Säuren kleiner ist als das *s* der Muttersubstanz, gleichgültig, ob der Substituent die Konstante *k* der Säure erniedrigt oder erhöht hat. Eine durchschlagende Gesetzmässigkeit ergiebt sich nur beim Vergleich analog substituierter Säuren; für diese gilt aber der auf S. 263 aufgestellte Satz.

Aus der Thatsache, dass die Muttersubstanz selbst (z. B. die Malonsäure) sich nicht diesem Gesetze fügt, geht hervor, dass der durch Alkyle ersetzte Wasserstoff hierbei nicht als deren Analogon zu betrachten ist (vergl. S. 229).

Nach Betrachtung der gesamten Ergebnisse kann man sich der Ansicht nicht verschliessen, dass die Bestimmung der Dissociationskonstanten des zweiten Wasserstoffatoms nicht allein von allgemeinem Interesse ist, sondern auch zur Lösung von Konstitutionsfragen, neben der Kenntnis der Dissociationskonstanten des ersten Wasserstoffatoms, ein wohl zu beachtendes Mittel bietet. —

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. W. Ostwald, durch dessen Anregung vorstehende Arbeit entstanden ist, spreche ich für die freundliche Unterstützung bei der Ausführung derselben und für das mir stets erwiesene Wohlwollen meinen herzlichsten Dank aus. Ebenfalls bin ich Herrn Dr. G. Bredig für die mir immer bereitwilligst erteilten Ratschläge zu grossem Danke verpflichtet.

Ferner sei es mir gestattet, den Herren Dr. Ossian Aschan (Helsingfors), Prof. Dr. Edv. Hjelt (Helsingfors), Dr. Stobbe (Leipzig), Prof. Dr. Stohmann (Leipzig) und Dr. Zelinsky (Moskau) für die liebenswürdige Förderung dieser Arbeit durch Überlassung von zum grössten Teile sehr wertvollen Präparaten meinen herzlichsten Dank zu sagen. Ganz besonders bin ich in dieser Hinsicht Herrn Prof. Stohmann verpflichtet, von dem ich mehr als die Hälfte der untersuchten Säuren erhalten habe.

Leipzig, Physikalisch-chemisches Institut, Juni 1897.

Ueber die Wirkungsart der Tropfelektroden.

Von

Wilhelm Palmaer.

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Aus dem Göttinger Institut für physikalische Chemie.)

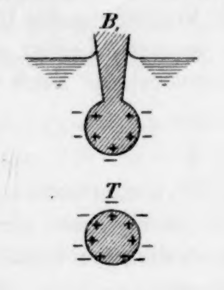
1. Theorie von Nernst.

Prof. Nernst hat neulich eine Theorie der Wirkungsart der Tropfelektroden gegeben, die in der That eine Konsequenz seiner Theorie der Erzeugung der Potentialdifferenz zwischen einem Metalle und einem Elektrolyten darstellt[1]).

Zur Erläuterung der Theorie diene die nebenstehende Figur, die eine Tropfelektrode darstellen soll. Der Elektrolyt sei z. B. eine gesättigte Lösung von Kalomel in Wasser. Vor dem Anfang des Tropfens (wir können ja das Quecksilber durch einen Hahn abschliessen) herrscht zwischen der Lösung und dem Quecksilber sowohl im Rohre (B) wie am Boden (C) dieselbe Potentialdifferenz

$$E = RT \log \frac{P}{p},$$

wo P die Lösungstension des Quecksilbers und p den osmotischen Druck der $\overset{+}{Hg}$-Ionen bedeutet, und zwar ist in dem betrachteten Falle (gesättigte Lösung von Kalomel) die Lösung negativ und das Quecksilber positiv geladen, weil $P < p$.



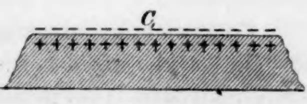


Fig. 1.

Betrachten wir nun die kapillare Spitze. Zur Erhaltung der Doppelschicht ist eine gewisse Menge Quecksilberionen in B übergetreten und die entsprechenden Chlorionen lagern sich an die Trennungsfläche. Lassen wir jetzt durch Drehen des Hahnes das Tropfen beginnen. Hier-

---

[1]) „Über Berührungselektrizität", Seite 10 (Beilage zu den Ann. der Physik und Chemie 1896, Nr. 8).

durch entstehen sowohl bei der Kapillarspitze wie auf dem abgeschiedenen Tropfen neue Trennungsflächen; bei diesen muss sich aber die Potentialdifferenz E sofort ausbilden. Es müssen wiederum Quecksilberionen aus der Lösung auf das Quecksilber der Kapillarspitze und des Tropfens niedergeschlagen werden, und der abgerissene Tropfen (T) sinkt nach unten, indem auch eine bestimmte Menge Chlorionen mitgeschleppt werden. Es wird also die Lösung in der Nähe der Spitze an Salz ärmer. Wenn T aber das untere Quecksilber erreicht, wo schon vorher die normale Potentialdifferenz herrscht, so werden dort Quecksilberionen in Lösung getrieben, um mit den mitgeschleppten Chlorionen wieder Kalomel zu bilden. Dieses wiederholt sich bei jedem Tropfen und der Effekt wird, dass die Konzentration des Quecksilbersalzes oben abnimmt, unten zunimmt. Dies gilt unter der Voraussetzung, dass der osmotische Druck der Quecksilberionen grösser sei als der Lösungsdruck des Quecksilbers; verdünnt man die Lösung bis $P > p$, wird der umgekehrte Effekt eintreten, wie durch eine ähnliche Überlegung hervorgeht.

Nach dieser Theorie ist somit das galvanische Element, das man durch Verbindung des tropfenden und des ruhenden Quecksilbers mittels eines äusseren Leiters erhält, einfach eine Konzentrationskette, deren elektromotorische Kraft gegeben wird durch die Formel

$$E = RT \log \frac{x}{c} \text{ [1]},$$

wo x die Konzentration des Quecksilbers an der Spitze, c an der grossen Fläche ist, und zwar wird nach dieser Formel, bei einigermassen grosser Konzentration der Quecksilberionen ($P < p$), der Strom im Elektrolyten vom tropfenden zum ruhenden Quecksilber fliessen, wie auch die Erfahrung lehrt.

Eine wichtige experimentelle Prüfung dieser Theorie, die sowohl für die Aufklärung der Elektrokapillarität wie für die Verwertung der Tropfelektroden zur Bestimmung einzelner Potentialunterschiede von grosser Bedeutung zu sein scheint, bildet der Nachweis der Konzentrationsänderungen bei der Kapillarspitze und bei der unteren, betropften Quecksilberoberfläche. Auf diese Aufgabe wurde ich von Herrn Prof. Nernst während des letzten Sommers in Göttingen aufmerksam gemacht; ich bin meinem hochverehrten Lehrer nicht nur hierfür, sondern auch für die während der Arbeit gegebenen Ratschläge zum wärmsten Dank verpflichtet. Herr Prof. Nernst hat übrigens das Resultat meiner

[1] Nernst, l. c.

Untersuchung in seinem Vortrage bei der vorjährigen Hauptversammlung der deutschen elektrochemischen Gesellschaft in München schon erwähnt[1]).

2. Vorbemerkungen.

Nernst schreibt (a. a. O. Seite 11): „Nun sind die Mengen von Ionen, die sich auf dem tropfenden Quecksilber niederschlagen, wegen der starken Ladung der Ionen ungeheuer klein; eine merkliche Änderung der Konzentration *c* kann also überhaupt nur eintreten, wenn *c* selber überaus klein ist.“ Die elektrometrische Methode zum Nachweis der betreffenden Konzentrationsänderungen, die ich unten beschreiben werde, gestattet nicht einmal eine gesättigte Lösung von Kalomel zu verwenden, vielmehr muss eine solche zehnmal verdünnt werden. Da man, soweit ich weiss, bis jetzt kein analytisches Reagens finden kann, um Quecksilber in solchen Lösungen überhaupt zu entdecken, so muss vorläufig auf den chemischen Nachweis der Konzentrationsänderungen verzichtet werden. Ich werde jedoch versuchen, eine vielfach kräftigere Tropfelektrode zu konstruieren, wodurch möglicherweise auch der chemische Nachweis gelingen würde. Auch Messungen der Leitfähigkeit der Lösung können aus demselben Grunde vorläufig kein Resultat geben.

Nernst bemerkt des weiteren (a. a. O. Seite 11), dass Quecksilberionen sich auf die Tropfen niederschlagen würden, bis der osmotische Druck der Lösungstension gleich geworden wäre, wenn keine Diffusion vorhanden wäre. „In Wirklichkeit aber wandern durch Diffusion, die noch durch das Umrühren des tropfenden Quecksilbers verstärkt wird, neue Ionenmengen zur Tropfelektrode, und der wirkliche Endzustand wird darin bestehen, dass ebensoviel *Hg*-Ionen durch Diffusion hinzuwandern, wie sich auf dem tropfenden Quecksilber niederschlagen.“ Die ersten Versuche wurden folgendermassen gemacht. Ein feines Glasrohr wurde mit Quecksilber gefüllt und als „parasitische“ Elektrode in die Nähe von der Spitze der Tropfelektrode geführt. Die Potentialdifferenz zwischen der Parasitelektrode und irgend einer „Normalelektrode“, z. B. eine nicht betröpfelte Quecksilberoberfläche in derselben Lösung, wurde vor und während des Tropfens untersucht. Sichere Resultate konnten jedoch in dieser Weise nicht erreicht werden, und zwar in erster Linie wegen der riesigen Umrührung, die die Tröpfchen verursachten. Wenn man das Gefäss zum Teil mit einer gefärbten, zum

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie 4, 31 (1897).

Teil mit einer farblosen Lösung füllte, so beobachtete man in der That, dass die Flüssigkeit beim Beginn des Tropfens in einem Augenblicke durchgerührt wurde.

3. Das Prinzip der Versuchsmethode.

Das Prinzip der gelungenen Versuche wird durch die beistehende Fig. 2 erläutert. *E* ist ein kleines Glasgefäss, das ich als „Elektrodentrichter" bezeichnen möchte; dasselbe besteht aus einem weiteren Rohre *a*, durch dessen Boden ein enges, angelötetes Rohr *b* geht. *F* ist ein Korkstopfen, wodurch *E* befestigt wird. Der Elektrolyt füllt das grosse Gefäss *G* sowie das kleine *c*. Das Quecksilber aus der Kapillare wird bei *Z* zerstäubt und die Tröpfchen fallen durch das enge Rohr *b* in das zweite *G* und auf das Quecksilber C_1.

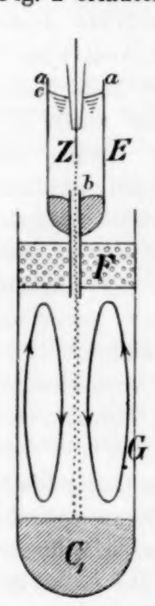


Fig. 2.

Die hierdurch hervorgerufene Bewegung der Flüssigkeit in *G* wird durch die mit Pfeilen versehenen Linien angedeutet und kann übrigens an in der Flüssigkeit schwimmenden Cellulosefäden u. dergl. leicht beobachtet werden; ein Aufdrängen der Flüssigkeit von *G* in *E* wird durch das beständig rieselnde Quecksilber in *b* zum grössten Teile verhindert[1]). Also kann das kleine, abgeschlossene Flüssigkeitsvolumen in *E* durch die Tröpfchen an Quecksilbersalz erschöpft werden, während dass nur wenig neues Salz durch Konvektion hinzugeführt wird. Man kann somit hoffen, die Konzentrationsverminderung in *E* nachweisen zu können; zu dem Zwecke wird in die Rinne zwischen *a* und *b* Quecksilber gegeben, um die Potentialdifferenz Quecksilber-Elektrolyt dort mit irgend einer „Normalelektrode" vergleichen zu können.

Zur Prüfung der Vorrichtung wurde in *G* gefärbtes, in *E* ungefärbtes Wasser gegossen. Wie zu erwarten, stellte es sich heraus, dass die Kommunikation durch *b* gar nicht abgebrochen war, indem nach ein oder zwei Minuten die Flüssigkeiten in den beiden Gefässen ebenso stark gefärbt erschienen. Da aber die Flüssigkeit in einem einfachen Rohre durch den Quecksilberstrahl augenblicklich durchgerührt wurde, so war es doch klar, dass durch die neue Anordnung die

¹) Unter der Voraussetzung, dass für ein konstantes Niveau des Quecksilbers C_1 gesorgt wird; davon weiter unten.

Mischung wesentlich erschwert worden war, und die unten zu beschreibenden Messungen zeigten, dass die Anordnung in der That völlig zweckmässig war.

4. Anordnung der Versuche.

Messung der Potentialdifferenzen. Wie schon angedeutet, wurde die Konzentration der Quecksilberionen durch Messung der Potentialdifferenz zwischen eine in der betreffenden Lösung sich befindliche Quecksilberoberfläche und eine Quecksilberoberfläche, die gegen eine Lösung von konstanter Konzentration grenzte. Diese Messung geschah nach der wohlbekannten Nullmethode von Poggendorff, wobei die zur Kompensation nötige Spannung einem Helioselemente von bekannter elektromotorischer Kraft (1·39 Volt bei $+15^0$) entnommen wurde. Als Elektrometer diente ein Quadrantelektrometer in der von Nernst und Dolezalek[1]) neuerdings angegebenen Form, und zwar in der einfacheren Ausführung (Modell 2), wobei man bis 0·001 Volt messen konnte[2]).

[1]) Zeitschr. f. Instrumentenkunde **20**, 65 (1897).

[2]) Ich suchte zuerst das Ostwaldsche Kapillarelektrometer zu benutzen, aber dies Instrument versagte in diesem Falle aus einem Grunde, der vielleicht hier erwähnt werden darf. Mein Versuchsgefäss (Fig. 3) war ein *H*-Rohr *H*, in dem sich Wasser befand, das zu $^1/_{10}$ mit Kalomel gesättigt war. Das Kapillarelektrometer (*K*) gab, wenn das Gefäss *H* ausgeschaltet war, für 0·01 Volt, das aus dem Helioselemente *He* entnommen war, einen Ausschlag von 2 mm. Wenn aber *H* zwecks der Messung der Potentialdifferenz *B*/*A* z. B. (*B* ist eine parasitische Elektrode) eingeschaltet wurde, erhielt man nur kaum merkliche Ausschläge am *K*, auch wenn ein Paar $^1/_{10}$-Volt, gleichgültig mit welchem Zeichen, von *He* entnommen wurden. Die Empfindlichkeit des *K* war gleichsam sehr stark herabgesetzt. Zur Aufklärung der Sache

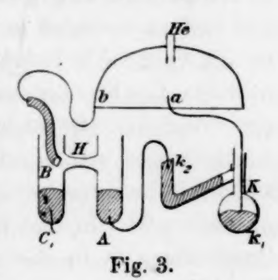


Fig. 3.

wurden die Drähte des erwähnten Quadrantelektrometers an *a* und *b*, an k_1 und k_2, an *B* und *A* angelegt, wobei die Verbindungen, wie in der Figur, angeordnet waren. Es ergab sich, dass die bei *a* und *b* herausgenommene Spannung vollständig bei *B* und *A* wiedergefunden wurde, während zwischen k_1 und k_2 kein merklicher Potentialunterschied bestand. Wurde statt der Kapillarspitze *B* die grosse Quecksilberfläche C_1 eingeschaltet, so blieben von der angewandten Spannung bei *A* und *C* 90%, bei k_1 und k_2 etwa 10% sitzen. Dies Ergebnis muss so gedeutet werden, dass die Konzentration des Quecksilbers in *K* (verdünnte Schwefelsäure) ungeheuer viel grösser ist als in *H* (zu $^1/_{10}$ gesättigte Kalomellösung) und daher die Polarisationskapazität des Kapillarelektrometers viel grösser ist als die des Versuchsgefässes, was besonders dadurch bestätigt wird, dass wenn die grosse

Die Tropfelektrode. Die Tropfelektrode stellte sich durch Ausziehen eines gewöhnlichen, geraden Hahnrohres dar, dessen oberes Ende mittels eines Kautschukschlauches mit einem als Quecksilberreservoir dienenden Glasgefässe verbunden war. Der kapillare Teil des Rohres wurde zur Vermeidung der Reibung möglichst kurz gemacht. Durch Heben und Senken des Quecksilberreservoirs konnte die Druckhöhe variiert werden. Der Hahn diente dazu, das Tropfen momentan abzuschliessen; es musste der Hahn unterhalb des Kautschukschlauches angebracht werden, weil sonst wegen der Dehnbarkeit des Schlauches der Quecksilberstrom nur allmählich aufhörte. Das schon von vornherein sehr reine Quecksilber wurde ausserdem dadurch gereinigt, dass man es einigemal in bekannter Weise durch Salpetersäure tropfen liess.

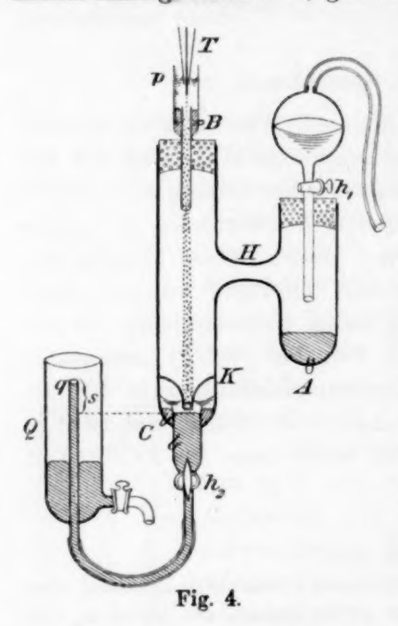


Fig. 4.

Das Versuchsgefäss. Das Versuchsgefäss *H* mit seinem Zubehör ist hier nebenbei in etwa $^1/_4$ der natürlichen Grösse abgebildet[1]). *T* ist die Spitze der Tropfelektrode, die in die Flüssigkeit des Elektrodentrichters taucht. Letzterer besteht aus einem 5 cm langen, 0·9 cm weiten Glasrohre (Querschnitt also 0·65 cm²)), durch dessen Boden ein 4·5 cm langes und nur 0·27 cm weites Rohr geht, das etwa 1 cm in das weitere Rohr eingesteckt ist. Auf dem weiten Rohre ist eine Papierskala *p* angebracht. In der Rinne zwischen den beiden Röhren befindet sich Quecksilber, *B*, in das ein unten eingeschmolzener Platindraht taucht. Der Elektrodentrichter wird ebenso wie der rechts gezeichnete Tropfentrichter, durch einen Korkstopfen festgehalten, der unten ausgewölbt ist, damit beim Einsetzen der Glasröhre die Luftbläschen aus der Flüssigkeit möglichst vollständig entfernt werden können. Am Boden des rechten Schenkels des Versuchsgefässes befindet sich das Queck-

Fläche C_1 statt *B* eingeschaltet wird, also die Polarisationskapazität von *H* bedeutend vergrössert wird, doch ein merklicher Potentialunterschied auch am *K* auftritt. In der That wurde die Lösung in *K* von Schwefelwasserstoffwasser geschwärzt, was mit wässrigen Kalomellösungen gar nicht der Fall war.

[1]) Dasselbe wurde von Herrn G. Reinhardt, Hannover, sehr gut ausgeführt.

silber A, in das ein eingeschmolzener Platindraht taucht. Oben ist ein gewöhnlicher, kleiner Tropfentrichter mit Hahn und Kautschukschlauch, mit deren Hilfe der Apparat gefüllt und das Flüssigkeitsniveau durch Saugen oder Blasen geregelt wird. Der Hahn h_1 ist während des Versuches geschlossen. Die Flüssigkeit im rechten Schenkel wird durch das Tropfen nicht gerührt oder sonst verändert. Mit den jetzt erwähnten Vorrichtungen kann man die Abnahme der Konzentration des Quecksilbersalzes in der Nähe der Tropfelektrode, d. h. im Elektrodentrichter, nachweisen. Zu dem Zwecke misst man die Potentialdifferenz A/B erstens vor dem Beginn des Tropfens, wo dieselbe fast Null sein wird, und dann während des Tropfens, wobei A gegen B deutlich positiv wird.

Wünscht man auch das Anwachsen der Konzentration in der Nähe der unteren Quecksilberoberfläche nachzuweisen, auf der die Tröpfchen wieder zusammenfliessen, so muss das Prinzip des Elektrodentrichters noch einmal verwendet werden und dafür der linke Schenkel unten wie in Figur 4 eingerichtet sein. Durch ein etwas konisches Rohr, K, von 1·2 cm Höhe und 0·3 cm unterem Diameter fallen die Tröpfchen in das innere Rohr R; in der Rinne zwischen R und dem weiten Rohre befindet sich Quecksilber, C, mit einem eingeschmolzenen Platindraht. Von dem Quecksilber, dem konischen Rohre K und dem weiten Glasrohre wird ein Kämmerchen gebildet, in dem ein Teil des Elektrolyten abgeschlossen wird. Man kann nicht gut in einem Experimente die Konzentrationsabnahme bei B und die Vermehrung bei C nachweisen, weil sich der Quecksilberstrahl in dem langen Rohre sehr verbreitet und die Tröpfchen grösstenteils schon im Rohre K sich wieder vereinigen. Man nimmt deswegen beim Nachweis der Vermehrung der Konzentration in der Nähe von C den oberen Elektrodentrichter weg und setzt einfach die Tropfelektrode im linken Schenkel des Gefässes mit der Spitze etwas oberhalb K, so dass der Quecksilberstrahl unbehindert durch dessen untere Mündung laufen kann. In der Weise kann man sehr gut beobachten, dass während des Tropfens A gegen C negativ wird.

Der Quecksilberabfluss. Es muss für ein kontinuierliches Abfliessen des Quecksilbers aus dem linken Schenkel von H gesorgt werden, und das Quecksilber muss dort ein konstantes Niveau haben, denn durch etwaige Änderungen dieses Niveaus wird natürlich die Flüssigkeit im H-Rohr durchgerührt. Der genannte Zweck wird durch den Apparat Q vollständig erreicht. Q besteht aus einem weiten Glasrohre, durch dessen Boden ein engeres, angelötetes Rohr von 0·5 cm Durchmesser geht und das unten auch einen Abflusshahn hat. Q ist durch einen Kautschuk-

schlauch mit H verbunden; mittels des Hahnes h_2 kann die Verbindung zwischen H und Q geöffnet oder geschlossen werden. Q wird in solcher Höhe befestigt, dass die Quecksilbersäule s der Flüssigkeit im linken Schenkel des H-Rohres und im Elektrodentrichter das Gleichgewicht hält. Während des Tropfens fliesst dann das Quecksilber bei q ab und das Niveau in H bleibt konstant. Wegen der Kapillarspannung des Quecksilbers treten dabei allerdings kleine Oszillationen bei q auf, die aber doch keine Bedeutung haben, weil das Quecksilberniveau in H wegen des nie völlig regelmässigen Zusammenlaufens der Tröpfchen immer ein bisschen (etwa 1 mm) schwankt. Durch Erweiterung des Rohres bei q können übrigens die Oszillationen beim Abfliessen des Quecksilbers beliebig klein gemacht werden. Das in dem weiteren Rohre von Q sich ansammelnde Quecksilber wird von Zeit zu Zeit durch den Hahn abgezapft.

Die Quecksilberlösung. Aus schon angeführten Gründen muss diese äusserst verdünnt sein. Durch Schütteln von Kalomel und Quecksilber mit Wasser bereitete ich eine gesättigte Lösung von Kalomel[1], die darnach zehnmal verdünnt wurde und ausserdem mit so viel Kaliumnitrat versetzt, dass sie in Bezug auf Kaliumnitrat 0·01-normal war. Eine solche Lösung wurde zu den sämtlichen Versuchen verwendet.

F. Kohlrausch und Rose schätzen aus ihren Bestimmungen der Leitfähigkeit die Konzentration einer gesättigten Lösung von Kalomel zu $1{\cdot}3.10^{-5}$-normal[2]). Nachdem wäre also die von mir benutzte Lösung in Bezug auf Quecksilberionen $1{\cdot}3.10^{-6}$-normal. Eine solche Lösung erhöht das Leitvermögen von gutem Wasser nur um wenige Prozente und ist deshalb als ein recht guter Isolator zu bezeichnen.

Um die Lösung einigermassen gut leitend zu machen, wurde daher die kleine Menge Kaliumnitrat zugesetzt, das ja übrigens als gänzlich indifferent zu bezeichnen ist.

5. Zwei typische Versuche.

Es wurde eine grosse Zahl von Versuchen ausgeführt, durch die die theoretisch vorausgesehenen Konzentrationsänderungen bestätigt wurden. Bei denselben wurden die Versuchsbedingungen in mehrfacher Hinsicht variiert und ich werde im nächsten Abschnitt darüber berichten. Zuerst möchte ich doch zwei typische Versuche vollständig

[1]) Nach einer Angabe von Graham-Otto bildet sich aus Kalomel und Wasser teilweise Sublimat und Quecksilber; um diesem vorzubeugen, wurde beim Schütteln auch Quecksilber hinzugefügt.

[2]) Diese Zeitschr. 12, 241 (1893).

wiedergeben, bei denen sowohl die Abnahme der Konzentration in der Nähe der Tropfelektrode, wie die Zunahme in der Nähe der unteren Fläche nachgewiesen wurde. Ich werde nachher immer folgende Bezeichnungen anwenden:

A = Quecksilberoberfläche im rechten Schenkel, die also gegen eine Lösung von konstanter Konzentration grenzt;
B = Quecksilber in der Rinne des Elektrodentrichters;
B_1 = „ „ „ Tropfelektrode;
C = „ „ „ Rinne der unteren Kammer;
C_1 = untere, betropfte Quecksilberoberfläche.

Die Potentialdifferenzen werden immer in Volt angegeben, und es soll z. B. $A/B = +0{\cdot}041$ bedeuten, dass A gegen B positiv ist, und dass die Potentialdifferenz 0·041 Volt beträgt.

Die Konzentrationsabnahme in der Nähe der Tropfelektrode. Bei den bezüglichen Versuchen befand sich die Spitze der Tropfelektrode immer in der Flüssigkeit, so dass das Quecksilber mit der Luft nicht in Berührung kam. Unter Druckhöhe des Quecksilbers versteht sich der vertikale Abstand von der Kapillarspitze bis zur Quecksilberoberfläche im Reservoir. Das austretende Quecksilber bildete zuerst einen zusammenhängenden Strahl, der sich erst in einem gewissen Abstande von der kapillaren Spitze zerstäubte, die Länge des zusammenhängenden Strahles oder der Abstand Kapillarspitze—Zerstäubungspunkt ist von der Druckhöhe und der Beschaffenheit der Kapillare abhängig und betrug bei meinen Versuchen 1—2 cm. In die Rinne des Elektrodentrichters wurde Quecksilber immer bis zum Rande des inneren Rohres gegeben. Die Lage des Zerstäubungspunktes, der kapillaren Spitze und der Flüssigkeitsoberfläche im Elektrodentrichter werden von der Höhe des Quecksilbermeniskus in der Rinne gerechnet und sind stets in Millimetern angegeben. Nach diesen Bemerkungen mag der als Beispiel gewählte Versuch folgen.

Versuch 1. Druckhöhe 60 cm. Lage des Zerstäubungspunktes 1 mm, der Kapillarspitze 17 mm, der Flüssigkeitsoberfläche 24 mm. Der zusammenhängende Quecksilberstrahl war also von 16 mm Länge, und das Volumen der im Elektrodentrichter abgeschlossenen Flüssigkeit betrug 1·6 cm³, da der Elektrodentrichter einen Querschnitt von 0·65 cm² besass.

		A/B	A/B_1
Vorher		+ 0·012	
„	10′ später	+ 0·011	
Tropfen	2′	+ 0·113	
„	7′	+ 0·147	

	A/B	A/B_1
Tropfen 11′	+ 0·153	+ 0·518
„ 25′	+ 0·153	
„ 35′	+ 0·153	
Tropfen abgebrochen und die Flüssigkeit durchgerührt	+ 0·005	
10′ später	+ 0·004	
15′ „	+ 0·003	

Es wird also durch das Tropfen A gegen B positiv, und zwar um etwa 0·15 Volt; es bedeutet dies, dass die Lösung in der Nähe von B an Quecksilberionen ärmer geworden ist, wie es die Theorie voraussieht. Über die zur Erreichung des Maximums des Potentialunterschiedes A/B erforderliche Zeit, ebenso über die Konstanz des genannten Potentialunterschiedes während dauernden Tropfens werden wir unten sprechen. Hier sei nur noch darauf hingewiesen, dass A/B sowohl vor als nach dem Tropfen nicht ganz genau $= 0$ ist, was ja nicht verwundern kann, ebenso dass die Rührung nachher durch Saugen und Blasen im Schlauche des Tropfentrichters im rechten Schenkel des Apparates (nach Eröffnen des Hahnes h_1) geschah. Eine Beobachtung der Potentialdifferenz zwischen der Fläche A und der Tropfelektrode selbst ist unter A/B_1 angeführt. A/B_1 ist mehr als dreimal so gross wie A/B, was ganz natürlich ist, da ja die Flüssigkeit in nächster Nähe des Strahles am weitgehendsten erschöpft wird.

Um die Konzentrationsvermehrung in der Nähe der betropften Quecksilberoberfläche nachzuweisen wird, wie schon bemerkt, der Elektrodentrichter fortgenommen und die Tropfelektrode im linken Schenkel des Apparates eingeschoben, und zwar bis etwa 4 cm oberhalb der unteren Mündung des konischen Rohres K, wobei der Strahl sich so viel verbreitert hatte, um eben noch durch diese Mündung hindurchgehen zu können. Der Strahl verbreitete sich dann über die Quecksilberoberfläche C_1. Dieselbe befand sich etwa 1 mm tiefer als der Rand des Abflussrohres, um ein Überfliessen der Tröpfchen auf die Quecksilberoberfläche C in der Rinne zu verhindern. Die Rinne wurde mit Quecksilber ganz gefüllt. Im Kämmerchen stieg die Lösung 5 mm oberhalb des Quecksilbers in der Rinne, wobei auch die Mündung des Rohres K in die Lösung tauchte. Das Volumen der Flüssigkeit im Kämmerchen betrug etwa 1·5 cm³.

Die Rührung geschah durch Einführung des kapillaren Rohres einer Pipette durch das Rohr K in das Kämmerchen und Saugen, wobei die Lösung aus dem Kämmerchen entfernt wurde, während die frische Lösung aus dem linken Schenkel des Apparates nachfloss.

Versuch 2. Druckhöhe des Quecksilbers 90 cm.

		A/C		A/C_1
Vorher		+ 0·001		+ 0·001
Tropfen	5′	— 0·040	1′	— 0·041
	10′	— 0·044	3′	— 0·051
	15′	— 0·043	20′	— 0·130
	25′	— 0·044	30′	— 0·142
	35′	— 0·045	40′	— 0·150
„ abgebrochen, gerührt		— 0·001		+ 0·005

Es wird also durch das Tropfen A gegen C negativ, und zwar um etwa 0·044 Volt. Es bedeutet dies, dass die Lösung in der Nähe von C an Quecksilberionen reicher geworden ist. Die von den Tropfen getroffene Fläche C_1 zeigt gegen A eine Potentialdifferenz in demselben Sinne, aber 0·15 Volt, d. h. etwa dreimal so gross, was ganz natürlich ist, da ja eben die an C_1 grenzende Flüssigkeitsschicht am meisten an Quecksilberionen bereichert wird. Dieses Phänomen stellt ja gerade die Umkehrung der Tropfelektrode dar, indem eine betropfte Quecksilberoberfläche sich stetig verkleinert und daher gegen eine konstante Fläche positiv sein muss, nach dem von Lippmann aufgefundenen, empirischen Gesetze.

Nachdem jetzt die Methode zur experimentellen Bestätigung der Nernstschen Theorie erläutert worden ist, werde ich im nächsten Abschnitt über verschiedene Umstände sprechen, durch die der Versuch gefördert wird, oder die für das Gelingen notwendig sind, und auch über verschiedene Beobachtungen, die während der Versuche gemacht wurden. Diese Beobachtungen beanspruchen nur einigermassen orientierend zu sein.

6. Verschiedene Bemerkungen.

Die Reinheit des Quecksilbers. Dass hierauf viel ankommt, liegt auf der Hand. Über die Beschaffenheit des verwendeten Quecksilbers ist schon Seite 270 gesprochen. Dass es genügend rein war, geht aus den Versuchen selbst hervor. Denn wenn das Quecksilber eine merkliche Menge elektropositivere Metalle enthalten hätte (nur solche können hier von Bedeutung sein), so konnte dadurch zwar die Abnahme der Konzentration in der Nähe der Tropfelektrode dadurch erklärt werden, dass Quecksilber aus der Lösung durch die fremden Metalle niedergeschlagen wurde; wenn aber diese Reaktion die einzige Ursache der beobachteten Potentialdifferenz gewesen wäre, dann musste auch bei der unteren Fläche entweder auch Quecksilber niedergeschlagen werden, oder wenn das tropfende Quecksilber schon an fremden Me-

tallen erschöpft war, keine Änderung der Konzentration eintreten. Die thatsächlich beobachtete Vermehrung der Konzentration an der unteren Fläche kann aber hierdurch nicht erklärt werden, und also können fremde Metalle nicht in solcher Menge vorkommen, dass dieselben den Versuch beeinträchtigen.

Verschiedene Druckhöhen. Wenn die Quecksilbersäule, unter deren Druck der Strahl aus der Tropfelektrode ausgetrieben wird, vergrössert wird, so wächst die Ausflussgeschwindigkeit des Quecksilbers und damit auch die Zahl der in der Zeiteinheit gebildeten Tröpfchen. Folglich muss das Quecksilber im Elektrodentrichter vollständiger erschöpft werden. Hierbei ist jedoch zu bemerken, dass bei wachsender Druckhöhe auch der zusammenhängende Quecksilberfaden verlängert wird, der zwischen der Kapillarspitze und dem Zerstäubungspunkt liegt; hält man nun dabei fest, dass der Quecksilberstrahl ganz in der Lösung fliessen muss, um eine Luftladung zu vermeiden, und des weiteren der Zerstäubungspunkt etwa bei derselben Höhe liegen muss, um vergleichbare Resultate zu erhalten, so muss bei grösserem Quecksilberdruck die Kapillarspitze höher befestigt und mehr Flüssigkeit in den Elektrodentrichter gegeben werden. Es wird hierdurch die gesteigerte Tropfenbildung zum Teil kompensiert, und es scheint von vornherein fraglich, welchen Effekt eine Vermehrung der Druckhöhe haben wird. Zu bemerken ist noch, dass die Tropfgeschwindigkeit zweifelsohne für die Mischung der Flüssigkeit durch das Rohr des Elektrodentrichters von Bedeutung ist. Zur Erläuterung der Frage wurden einige Versuche angestellt, wobei die Druckhöhe und folglich die Länge des zusammenhängenden Quecksilberfadens nebst dem Volumen der Flüssigkeit im Elektrodentrichter geändert wurden, aber sonst alles in der gleichen Weise angeordnet war. Die Druckhöhe ist wie immer der vertikale Abstand zwischen Kapillarspitze und Oberfläche des Quecksilbers im Reservoir. Es wurden übrigens die Versuche ganz wie die typischen Versuche derart ausgeführt, dass die Potentialdifferenz A/B teils vorher und nachher, teils mehrmals während des halb- bis einstündigen Tropfens gemessen wurde, bis dieselbe einen konstanten Wert erreicht hatte. Hier sollen doch nur die Mittelwerte der abgelesenen Ausschläge gegeben werden. In der vorletzten Horizontalreihe ist die elektromotorische Kraft der Tropfelektrode selbst aufgeführt.

Versuch	3.	4.	5.	6.
Druckhöhe	10	25	40	70
Lage des Zerstäubungspunktes mm	3	3	4	4
„ der Kapillarspitze „	3	10	14	23

Versuch	3.	4.	5.	6.
Lage der Flüssigkeitsoberfläche mm	6	12	16	25
Länge des zusammenhäng. Fadens „	0[1])	7	10	17
Volumen der Flüssigkeit im Elektrodentrichter cm³	0·4	0·8	1·0	1·5
A/B	+ 0·017	+ 0·040	+ 0·078	+ 0·156
A/B_1	+ 0·31	+ 0·39	+ 0·42	+ 0·46
$A/B : A/B_1$	0·055	0·10	0·19	0·34

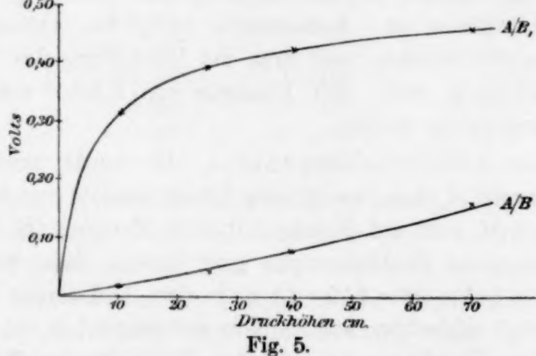


Fig. 5.

Die Potentialdifferenzen A/B wachsen also mit der Druckhöhe beträchtlich, und zwar, wie die kleine Kurventafel kundgiebt, etwas schneller als proportional der Druckhöhe; die Differenzen A/B_1 wachsen viel langsamer und scheinen sich asymptotisch einem Grenzwerte zu nähern. Die letzte Horizontalreihe zeigt, dass mit steigender Druckhöhe ein viel grösserer Bruchteil der elektromotorischen Kraft der Tropfelektrode am Quecksilber des Elektrodentrichters wiedergefunden wird, was hauptsächlich darauf zurückzuführen ist, dass bei schnellem Tropfen die Flüssigkeit des Trichters von der des Versuchsgefässes selbst besser abgeschlossen wird, und also die Erschöpfung weiter geht.

Abflussrohr des Elektrodentrichters. Das zu den Versuchen benutzte Rohr hatte bei einer Länge von 4·5 cm einen inneren Diameter von 2·7 mm. In diesem Rohre schien aber schon ein Teil der Tröpfchen wieder zusammenzufliessen. Es erschien daher nicht ausgeschlossen, dass bei einem weiteren Abflussrohr grösserer Effekt erreicht werden konnte. Ich versuchte daher einen Elektrodentrichter von derselben Grösse wie der obige, und dessen Abflussrohr auch 4·5 cm lang, aber dabei 4 mm breit war. Es wurden nacheinander mit diesen zwei Trichtern zwei Versuche gemacht, deren Resultate hier wiedergegeben werden.

[1]) Das Quecksilber zerfiel sofort in einzelne Tröpfchen.

Druckhöhe 60 cm. Lage des Zerstäubungspunktes 7, der Kapillarspitze 23 und der Flüssigkeitsoberfläche 25 mm über dem Meniskus des Quecksilbers *B*.

Versuch	7.	8.
Diameter des Abflussrohres in mm	4	2·7
A/B	+ 0·04	+ 0·12

Also wird der Effekt durch Erweiterung des Abflussrohres bis zu 4 mm Weite viel kleiner, was auf ungenügende Trennung der Flüssigkeiten zurückzuführen ist. Andererseits kann das Abflussrohr nicht viel enger gemacht werden, weil dann die Einstellung des Quecksilberstrahles zu schwierig wird. Ein Diameter von 2 bis 3 mm kann also als passend angegeben werden.

Lage des Zerstäubungspunktes. Es wurde zunächst durch Versuche ausprobiert, dass der grösste Effekt erreicht wurde, wenn der Zerstäubungspunkt sich auf Niveau mit dem Meniskus *B* befand; aus zahlreichen einzelnen Beobachtungen ging hervor, dass, wenn der betreffende Punkt höher oder tiefer (d. h. in dem Abflussrohr eingesteckt) lag, das Resultat schlechter wurde. Von systematischen, d. h. unter im übrigen gleichen Umständen ausgeführten Beobachtungsreihen habe ich doch nur wenige zu verzeichnen, deren Resultate hier gegeben werden. Es war bei denselben die Druckhöhe 70 cm und die Höhe der Flüssigkeit im Elektrodentrichter, vom Meniskus *B* gerechnet, 3·5 cm und das Volumen derselben folglich 2·2 cm³. Der zusammenhängende Quecksilberfaden hatte eine Länge von 17 mm. Die Höhe des Zerstäubungspunktes über dem Meniskus *B* sei mit h (mm) bezeichnet.

Versuch	9.	10.	11.
h	0	7	13
A/B	+ 0·16	+ 0·10	+ 0·08

Die Ziffern erläutern das eben Gesagte, und ich will nur noch bemerken, dass die Ausschläge bei grösserer Entfernung des Zerstäubungspunktes vom Meniskus auch schwankender werden. Wenn der Zerstäubungspunkt ein wenig unterhalb des Meniskus *B* liegt, also im engen Abflussrohre, wird wiederum *A/B* kleiner.

Ausbildungszeit und Konstanz der Potentialdifferenzen. Die Differenz *A/B* erreichte im allgemeinen nach etwa 5′ ihren höchsten Wert und blieb nachher gut konstant, wie dies auch bei dem angeführten typischen Versuch der Fall ist. Genau konnte das Anwachsen nicht untersucht werden, weil man zu einer jeden Beobachtung 2 bis 3 Minuten brauchte, wie schon gesagt. Einige weitere Versuche zur Bestätigung des Gesagten mögen hier wiedergegeben werden. Bei den-

selben sind die kleinen Potentialdifferenzen um wenige Tausendstel Volt, die man vor und nach dem Tropfen beobachtete, fortgelassen und nur die durch das Tropfen bewirkten Differenzen aufgeführt. Die Druckhöhe war in allen Versuchen 60 cm, die Lage des Zerstäubungspunktes aber verschieden, woher die etwas verschiedenen Ausschläge.

		A/B			
Versuch		12.	13.	14.	15.
Tropfen	2′	+ 0·119	+ 0·133	+ 0·090	+ 0·096
	5′	+ 0·139	—	+ 0·099	+ 0·105
	10′	+ 0·140	—	+ 0·101	+ 0·105
	15′	+ 0·140	+ 0·153	+ 0·102	+ 0·107
	20′	+ 0·140	+ 0·153	+ 0·102	+ 0.106
	25′	+ 0·139	+ 0·153	—	+ 0·106
	30′	—	+ 0·153	—	+ 0·106

Die nach 2′ beobachteten Ausschläge betragen 85—90 % der konstanten Ausschläge. Dass der Ausschlag nicht sofort konstant wird, beruht natürlich darauf, dass das tropfende Quecksilber eine gewisse Zeit braucht, um die Flüssigkeit des Elektrodentrichters zu erschöpfen; der konstante Wert wird erreicht, wenn in der Zeiteinheit ebensoviel Quecksilberionen bei dem Zerstäubungspunkte verbraucht werden, wie solche in den Elektrodentrichter von unten eintreten, dank der Rührung des Quecksilberstrahles, da ja der Trichter keineswegs vom grossen Gefäss vollständig abgeschlossen ist.

Im Kämmerchen bei der unteren Quecksilberoberfläche erhält man dagegen sofort konstante Potentialdifferenzen, wie die folgenden zwei Beispiele lehren. Druckhöhe 70 ccm.

Versuch		16.	17.
Tropfen	1′	—	— 0·029
	2′	— 0·033	—
	10′	— 0·034	— 0·032
	15′	— 0·034	— 0·032
	20′	—	— 0·032
	30′	—	— 0·031

Von einem anfänglichen Anwachsen ist hier nichts zu bemerken, was von der Kleinheit der Differenzen herrühren mag, aber auch dadurch erklärt wird, dass im Kämmerchen eine flache, dünne Flüssigkeitsschicht ausgebreitet ist, die sehr leicht durchgerührt wird.

Bewegung der Flüssigkeit im Elektrodentrichter. Wenn, wie gewöhnlich, der Zerstäubungspunkt in derselben Höhe wie der Meniskus B lag, d. h. bei der oberen Mündung des Abflussrohres des Trichters, so ging durch den Trichter nur ein glatter Strahl, der im

Trichter selbst nicht viel umrühren konnte. Es wurde dies dadurch bestätigt, dass eingelassene Cellulosefäden u. a. m. sich im Trichter viel langsamer bewegten als im unteren Gefäss, wo die Tröpfchen fielen. Die schon früher erwähnten Versuche mit gefärbten Lösungen, die erwiesen, dass die Flüssigkeit nur langsam aus dem unteren Gefäss in den Trichter emporstieg, zeigten auch, dass die Flüssigkeit nur bis ein paar mm oberhalb der Kapillarspitze umgerührt wurde; die darüber liegende Schicht blieb ungefärbt.

Bleiben die Potentialdifferenzen nach dem Aufhören des Tropfens? Da die Potentialdifferenzen einer Änderung der Konzentration zuzuschreiben sind, so müssen sie ja eine Zeitlang nach dem Aufhören des Tropfens bestehen, wenn Rührung vermieden wird. Rührung ist aber aus folgendem Grunde schwer zu vermeiden. Der Quecksilberstrahl übt einen Druck aus, der bei 70 cm Druckhöhe 3 cm Wasser entspricht, d. h. die Flüssigkeit wird im rechten Schenkel, wenn derselbe während des Tropfens offen ist, 3 cm höher stehen als im linken. Durch Abbrechen des Tropfens wird diese Niveaudifferenz ausgeglichen, und infolgedessen wird frische Lösung von unten in den Elektrodentrichter getrieben, und die Potentialdifferenz A/B wird verschwinden, und zwar geschieht dies sehr schnell, wenn der Trichter offen ist, weil die frische Lösung sich ja eben im unteren Teile des Elektrodentrichters verbreitet. Um die Differenz eine Zeitlang festhalten zu können, schloss ich den Elektrodentrichter oben mit einem Korke, durch den die Kapillarspitze ging. Ich machte so den folgenden Versuch, wobei die Druckhöhe des Quecksilbers 60 cm betrug, und der Zerstäubungspunkt in der Höhe von B lag. Der Verschluss war jedoch nicht ganz dicht.

Versuch 18.

Tropfen	5′	10′	25′	35′
A/B	+ 0·162	+ 0·186	+ 0·194	+ 0·194

Das Tropfen wurde jetzt abgebrochen, wobei die Flüssigkeit etwa 2 mm stieg (undichter Kork).

Nach	2′	7′	15′	25′
A/B	+ 0·069	+ 0·055	+ 0·053	+ 0·050

Nach vollständigem Rühren wiederum $A/B = 0$. In diesem Versuche wurde also kurz nach dem Aufhören des Tropfens noch eine Differenz beobachtet, die etwa 35 % der vorigen betrug. Es wird überhaupt nicht gelingen, die ganze Differenz nachher festzuhalten, und zwar aus folgendem Grunde. Wie schon angedeutet, wird auch durch das enge Rohr ein wenig Lösung von unten eingeführt; diese Lösung muss

wegen des Quecksilberstrahles an den Wänden des Rohres aufsteigen und im Trichter selbst sich nach der Peripherie, d. h. über den Meniskus B verbreiten. Auch nach dem Abbrechen des Tropfens wird aber die Bewegung der Lösung eine Zeitlang fortdauern, und dabei folglich frische Lösung sich über A verbreiten.

Dagegen gelingt es ohne besondere Vorrichtungen, die Differenzen A/C wenigstens teilweise eine Zeitlang festzuhalten. Es beruht dies darauf, dass die im Kämmerchen, oberhalb der Flüssigkeit befindliche kleine Luftmenge während des Tropfens infolge des vom Strahle ausgeübten Druckes ein wenig zusammengedrückt wird; nach dem Abbrechen des Tropfens drängt daher keine Flüssigkeit ins Rohr hinein, sondern im Gegenteil wird ein Teil Kammerflüssigkeit hinaufgetrieben. Ein Beispiel mag angeführt sein (früher schon teilweise citiert, S. 275).

Versuch 19.

Tropfen	5′	10′	15′	25′	35′	50′
A/C	—0·040	—0·044	—0·043	—0·044	—0·045	—0·043

Tropfen abgebrochen.

Nachher	2′	5′	15′	20′
A/C	—0·017	—0·011	—0·006	—0·007

Nach Rührung $A/C = 0$.

In diesem Falle wurde also etwa 40 % der vorigen Spannung nachher beobachtet. Durch Diffusion wird die bleibende Differenz jedenfalls allmählich kleiner.

Bildung von Quecksilberemulsion. Durch das Tropfen entsteht zuerst im linken Schenkel des Versuchsgefässes eine Emulsion von Quecksilber, die sich allmählich in den rechten Schenkel und zuletzt auch in den Elektrodentrichter verbreitet. Eine Quecksilberoberfläche unter einer solchen Emulsion verhält sich zu einer in einer klaren Lösung befindlichen wie eine betropfte Oberfläche zu einer ruhigen. Hierdurch erklärt sich, dass nach längerem Stehen in Ruhe immer A/B etwas verschieden von Null, und zwar positiv gefunden wurde, denn die Flüssigkeitsschicht im Elektrodentrichter betrug nur ein paar cm und klärte sich daher viel schneller als die hohe Schicht im Versuchsgefäss. Unmittelbar nach einem Versuche, wobei sich die Emulsion gleichförmig verteilt hatte, wurde A/B nicht grösser als ein paar Millivolts gefunden, und dasselbe wurde erreicht, wenn vor dem Versuche die Flüssigkeit im ganzen Apparate durchgerührt wurde — ein Vorsichtsmass, das deshalb gewöhnlich innegehalten wurde. Als ein Beispiel mag folgendes angeführt werden. Der Apparat hatte 24 Stunden gestanden, wonach sich die Flüssigkeit im Elektrodentrichter geklärt

hatte, im H-Rohre aber noch trübe war. Es wurde gefunden: A/B zuerst $= + 0.010$ und nach kräftigem Rühren nur $= + 0{\cdot}001$.

Die Konzentration im Elektrodentrichter. Es ist aus den vorliegenden Daten nicht möglich, die mittlere Konzentration im Elektrodentrichter genau zu berechnen. Die Formel

$$E = - 0{\cdot}0576 \log \frac{x}{c}$$

(vgl. Seite 266) giebt uns zwar x, wenn wir E und c kennen, aber der Seite 273 angeführte Versuch 1 giebt E für eine Schicht in nächster Nähe des Zerstäubungspunktes zu $+ 0{\cdot}518$ (A/B_1) an, während für die Schicht, die das Quecksilber in der Rinne bespült, $E = + 0{\cdot}153$ gefunden wurde. Dies, ebenso die Seite 278 angeführten Versuche über die Änderung von E bei verschiedenem Abstande vom Zerstäubungspunkte und die Seite 279 mitgeteilten Beobachtungen über die Bewegung der Flüssigkeit im Elektrodentrichter, zeigt, dass die Flüssigkeit im Elektrodentrichter nicht überall die gleiche Konzentration besitzt. Dem Verhältnis $\frac{x}{c} = {}^1/_{10}$ entspricht eine elektromotorische Kraft von etwa 0·06 Volts; da man wohl annehmen kann, dass die mittlere Konzentration im Elektrodentrichter einer solchen oder auch einer höheren elektromotorischen Kraft entspricht, so kann man also sagen, dass die Konzentration im Trichter ${}^1/_{10}$ oder weniger von der im H-Gefäss herrschenden ausmacht. Da eine zu ${}^1/_{10}$ gesättigte Kalomellösung etwa $1{\cdot}3.10^{-6}$ normal ist, so ist die Flüssigkeit im Elektrodentrichter im Mittel höchstens $1{\cdot}10^{-7}$ normal in Bezug auf Merkuroionen. — Da eine Schätzung der Grösse und Zahl der in der Zeiteinheit gebildeten Tröpfchen nicht gemacht worden ist, so kann über die transportierten Kalomelmengen nichts Näheres gesagt werden. Die anfangs im Elektrodentrichter befindliche Menge Kalomel beträgt, da das Volumen $2\,\mathrm{cm}^3$ war, etwa $6{\cdot}10^{-4}$ mg.

7. Schlussworte.

Durch die vorliegende Untersuchung wird die von Herrn Professor Nernst gegebene Theorie der Tropfelektroden völlig bestätigt. Es sei hier auch darauf hingewiesen, dass durch die obigen Versuche zum ersten Male das Übertreten von Ionen bei der Berührung eines Metalles und eine Lösung ohne Schliessung eines Stromkreises direkt, wenn auch nicht mit rein chemischen Mitteln, nachgewiesen worden ist.

Die erwähnte Theorie giebt, wie mich Herr Prof. Nernst aufmerksam gemacht hat, eine, wie es scheint, einwandsfreie Methode zur

Bestimmung des Potentialunterschiedes Quecksilber / Elektrolyt. Die Potentialdifferenz A/B setzt sich aus drei Summanden zusammen:

$$A/B = e_1 + e_2 + k,$$

wo e_1 und e_2 die Potentialsprünge bei A, bez. bei B bedeuten, und k die durch das Konzentrationsgefälle der Quecksilberionen hervorgerufene elektromotorische Kraft ist. Letztere kann aber durch Zusatz eines übrigens indifferenten Leiters, z. B. KNO_3, beliebig klein gemacht werden. Wir haben des weiteren

$$e_2 = 0{\cdot}0576 \log \frac{P}{p_2},$$

wo p_2 = osmotischer Druck der Quecksilberionen im Elektrodentrichter. Wird dieser hinreichend klein gemacht, wird p_2 gleich gross oder kleiner als P. Es ist der letzte Fall ja in der That schon realisiert worden, und zwar durch Verwendung von Cyankalium als Elektrolyt, wobei der von der Tropfelektrode gelieferte Strom seine Richtung wechselt[1]).

Es sollte also die Konzentration des Quecksilbers im Elektrodentrichter, und zwar am besten durch Elektrolyse, heruntergebracht werden, bis dass sich keine Ionen mehr auf das tropfende Quecksilber niederschlagen, wobei die Differenz A/B unverändert bliebe, gleichviel ob die Tropfen fallen oder nicht; es muss dabei $e_2 = 0$ sein, und man hat einfach

$$E = e_1.$$

Gleichzeitig musste die durch die Tropfelektrode selbst gelieferte elektromotorische Kraft A/B_1 von der Tropfgeschwindigkeit unabhängig werden.

Bei den bis jetzt gemachten Versuchen, diesen Gedanken zu realisieren, zeigten sich nicht unerhebliche experimentelle Schwierigkeiten, die jedoch nicht unüberwindlich erschienen. Nachdem mir Herr Prof. Nernst dies Thema gütigst überlassen hat, werde ich die Arbeit in dieser Richtung am anderen Orte fortsetzen. Auch werde ich versuchen, die durch das Tropfen des Quecksilbers bewirkten Konzentrationsänderungen mit rein chemischen Mitteln nachzuweisen.

---

[1]) Vergl. z. B. Paschen, Wied. Ann. **40**, 49 (1890).

Ueber die Zersetzung einiger Stoffe unter dem Einfluss elektrischer Schwingungen.

Von

Alexander v. Hemptinne.

(Mit 2 Figuren im Text.)

Die Dämpfe einer Reihe von Stoffen wurden der Einwirkung elektrischer Schwingungen unterworfen und die Zersetzungsprodukte nach den gebräuchlichen Methoden analysiert. Der Apparat, in dem die Zersetzung vollzogen wurde, besteht aus einem breiten Glasrohr *A* (Fig. 1) von ca. 75 cm Länge und 4 cm Durchmesser; an dem einen

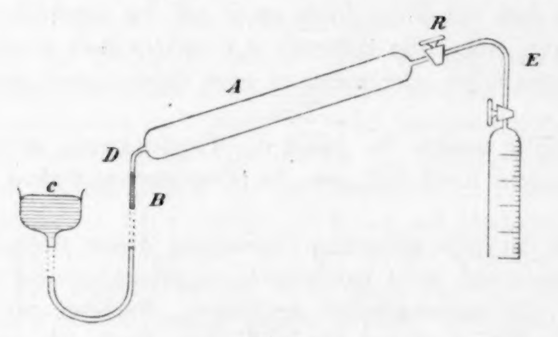


Fig. 1.

Ende befindet sich der Dreiweghahn *R*, an dem anderen ein 75 cm langes, graduiertes Rohr *B*, welches durch einen langen Gummischlauch mit dem Quecksilberbehälter *C* verbunden ist. Pumpt man *A* aus, so steigt das Quecksilber bis *D*. Durch den Hahn *R* kann man das zu untersuchende Gas bis zum gewünschten Druck, z. B. 10 mm, einführen. Auf zwei gegenüberliegenden Seiten von *A* sind Zinnblätter aufgeklebt, welche mit den Drähten des Lecherschen Apparates verbunden sind. Das Innere des Rohres kann auf diese Weise Schwingungen von der gewünschten Wellenlänge unterworfen werden.

Am Stande des Quecksilbers in *B* kann man den Verlauf der Reaktion verfolgen. Ist die Zersetzung beendet, so verbindet man mit

E eine Hempelsche Gasbürette, welche mit Quecksilber gefüllt ist. Man pumpt die Verbindungsstücke luftleer und bringt das in *A* enthaltene Gasgemenge durch Öffnen des Hahnes *R* und Heben des Quecksilberbehälters *C* in die Bürette. Der Inhalt des Gefässes *A* war so gross gewählt, dass ein darin enthaltenes Gas von 15 mm Druck ca. 15 ccm Gas von Atmosphärendruck in der Bürette ergab. Durch Wiederholen aller Operationen kann eine zur Analyse genügende Menge Gas erhalten werden.

Methylalkohol, CH_3OH.

Der Dampf von Methylalkohol wurde bis zum Drucke von 15 mm in *A* eingeführt und während zweier Stunden der Einwirkung schwacher elektrischer Oscillationen unterworfen. Die Analyse ergab:

Unzerlegter Alkohol	2 %
Kohlendioxyd, CO_2	4·2
Kohlenoxyd	30·4
Wasserstoff	30·5
Methan und vielleicht einige andere Kohlenwasserstoffe	32·9

Die Analyse bietet für Kohlensäureanhydrid, Kohlenoxyd und Sauerstoff, welche sich durch bestimmte Reagenzien leicht absorbieren und mithin trennen lassen, keine Schwierigkeiten. Die Kohlenwasserstoffe von der Form C_nH_{2n} können gleichfalls durch rauchende Schwefelsäure absorbiert werden. Der Wasserstoff wird bestimmt, indem in die Bürette ein bestimmtes Volum Sauerstoff eingeführt wird und das Gasgemenge durch ein Kapillarrohr mit Palladiummohrasbest getrieben wird. Die Kapillare wird schwach erwärmt, worauf das fein verteilte Palladium eine Vereinigung des Wasserstoffs und Sauerstoffs bewirkt. Diese Methode ist nicht vollkommen, weil bei einer zu hohen Temperatur auch die anwesenden Kohlenwasserstoffe zum Teil verbrannt werden können.

Der schwierigste Teil der Analyse ist die Bestimmung der übrigbleibenden Kohlenwasserstoffe; eine grosse Unsicherheit ist dabei häufig unvermeidlich.

Die Analyse wurde wie folgt ausgeführt:

Es blieben 7·4 ccm in der Bürette; es wurden darauf 17 ccm Sauerstoff hineingebracht.

Volumen des Gemenges vor der Explosion $7{\cdot}4 + 17 =$	24·4 ccm	13·4
„ „ „ nach „ „	11 „	
Volumen nach Absorption des CO_2	4·6 „	6·4
„ „ „ des übrig gebliebenen Sauerstoffs	0·9 „	

Der Rest von 0·9 ccm in der Bürette ist Stickstoff, welcher aus der bei den vielen Operationen unvermeidlich eindringenden Luft stammt.

Verbraucht wurden 13·3 ccm Sauerstoff, welche 13·4 ccm H_2O und 6·4 ccm CO_2 gaben. Beachtet man, dass die Verbrennung von Methan nach der Formel $CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O$ erfolgt, so sieht man, dass die Gleichung genügend — in Anbetracht der vielen Fehlerquellen — erfüllt ist, wenn man die in der Bürette vorhanden gewesene Methanmenge $= 6·7$ cm setzt. Der grösste Teil des in der Bürette übrig gebliebenen Gases war mithin Methan.

Durch die Untersuchungen von Berthelot und anderer Forscher ist es bekannt, dass Kohlensäureanhydrid, Kohlenoxyd, Methan und die übrigen Kohlenwasserstoffe unter dem Einfluss elektrischer Schwingungen sich polymerisieren, sich zersetzen und sich in allerhand mehr oder weniger komplizierte Produkte verwandeln. Daraus folgt, dass die mitgeteilte Analyse wahrscheinlich nur sehr unvollkommen den faktischen Zerfall der Alkoholmolekel wiedergiebt, da ja die Zersetzungsprodukte bei der langen Einwirkung der elektrischen Oscillationen ihrerseits Zeit gehabt haben können, sich zu verändern.

Die Röhre A wurde von neuem mit Methylalkoholdampf von 15 mm Druck gefüllt und während 10 Minuten stärkeren Schwingungen ausgesetzt. Die Analyse ergab:

Unzersetzter Alkohol	2 %
Kohlensäureanhydrid	3
Kohlenoxyd	28
Wasserstoff	32
Methan	35

Wie ersichtlich, ergiebt die Analyse angenähert dasselbe Resultat wie die vorige. Untersuchen wir, wie man diese Art des Zerfalles zu deuten hat.

1. Die Molekel zerfällt in Sauerstoff und Methan $CH_3OH = CH_4 + O$, der Sauerstoff wirkt seinerseits auf Methan und bildet Kohlendioxyd, Kohlenoxyd und Wasser, während gleichzeitig Methan selbst in Wasserstoff und andere Kohlenwasserstoffe zerfällt. Das Vorhandensein von Kohlendioxyd befremdet auf den ersten Blick, weil ein Überschuss von Methan gegenüber dem Sauerstoff vorhanden ist; man kann indessen das Auftreten von CO_2 leicht erklären. Maquenne[1]) hat gezeigt, dass ein Gemenge von Kohlenoxyd und Wasserdampf unter dem Einfluss elektrischer Schwingungen Kohlensäureanhydrid giebt. Ich selbst kann

---

[1]) Compt. rend. **96**.

diese Thatsache bestätigen: ein Gemenge von CO von 20 mm Druck und H_2O von 6 mm Druck giebt nach 10 Minuten 4 % CO_2. Da die Einwirkung von Sauerstoff auf Methan sicher Wasser ergiebt, so darf man sich über das Vorhandensein von CO_2 nicht wundern.

Da die Einwirkung elektrischer Schwingungen sehr komplizierter Art ist, so ist es sehr schwer, die Thatsachen richtig zu deuten, und etwaige Behauptungen können nur mit vieler Reserve aufgestellt werden. Ich glaube indessen, dass man beim Zerfall des Methylalkohols viele Gründe zur Annahme hat, dass die Molekel anfangs in Sauerstoff und Methan zerfällt: $CH_3OH = CH_4 + O$; andere Erklärungsweisen sind nicht zulässig. Die beiden einzigen noch möglichen sind:

1. Man kann einen Zerfall in Kohlenoxyd und Wasserstoff annehmen, was aber sehr unwahrscheinlich ist, da man ja bei der Analyse eine grosse Menge Methan findet, dessen Vorhandensein schwer zu erklären wäre. Die Reaktionsgleichung würde lauten: $CH_3OH = CO + 2H_2$, und das Methan müsste sich aus seinen Elementen bilden. Dies ist um so unwahrscheinlicher, als nach den Versuchen von Berthelot ein Gemenge von Kohlenoxyd und Wasserstoff unter der Einwirkung elektrischer Schwingungen neben Kohlendioxyd einen festen Körper von der angenäherten Formel $C_4H_5O_3$ giebt: $5CO + 3H = CO_2 + C_4H_5O_3$. Das Gas enthält ausserdem Spuren von Acetylen und ungesättigtem Kohlenwasserstoff, während bei unseren Versuchen ca. 35 % Methan entstanden.

2. Man könnte annehmen, dass das Hydroxyl sich von der Molekel ablöst und, da für sich wenig stabil, sich in Sauerstoff und Wasserstoff zersetzt, welche ihrerseits auf die Gruppe CH_3 einwirken und Kohlenoxyd, Wasser und Methan geben. Diese Annahme ist wenig wahrscheinlich. Man müsste dann ebensoviel Kohlenoxyd wie Methan finden, was nicht der Fall ist. Wie sollte man ausserdem die Bildung so grosser Mengen Methan erklären, wo dieses selbst durch elektrische Schwingungen zerlegt wird. Man könnte noch die Bildung polymerisierter Kohlenwasserstoffe aus CH_3 annehmen, aber auch diese Annahme erklärt die Anwesenheit von Methan und der anderen Endprodukte nicht. Man muss daher annehmen, dass die Molekel des Methylalkohols zu Anfang jedenfalls in Methan und Sauerstoff zerfällt, $CH_4O = CH_4 + O$, und daran knüpfen sich weitere Überlegungen. Die Konstitutionsformel des Alkohols ist CH_3OH. Diese Formel besagt, dass durch Einwirkung gewisser Reagenzien das Hydroxyl sich von der Molekel abspaltet, dass mit anderen Worten, chemisch gesprochen, die schwächste Bindung zwischen den Gruppen CH_3 und OH besteht. Das scheint nicht mehr der Fall zu

sein, sobald man an Stelle der chemischen Agenzien eine physikalische Kraft zur Zerlegung der Molekel anwendet, weil in letzterem Falle der Zerfall nach $CH_4 + O$ stattzufinden scheint. Das zeigt uns deutlich, dass die chemische Konstitutionsformel nicht notwendig die Stellen angiebt, wo die Anziehungskräfte am stärksten — vom mechanischen Standpunkte — wirken. Dies Resultat hat aber nichts unerwartetes. Das chemische Reagens wirkt natürlich auf eine spezifische Weise wegen seiner spezifischen Affinitäten.

Äthylalkohol, C_2H_5OH.

Bei den gleichen Versuchsbedingungen wie früher fand ich:

Unzerlegter Alkohol	3%
Kohlensäureanhydrid	2
Kohlenoxyd	22
Wasserstoff	25
Äthan und Methan	48

Die Analyse zeigte die Abwesenheit von solchen Kohlenwasserstoffen, welche durch rauchende Schwefelsäure absorbiert werden; die übrig gebliebenen Kohlenwasserstoffe gehörten mithin der C_nH_{2n+2}-Reihe an. Ich führte die Analyse wie beim Methylalkohol aus, nur brachte ich eine grössere Menge Sauerstoff in die Bürette, weil ich kohlenstoffreichere Kohlenwasserstoffe vorzufinden erwartete. Nach der Explosion betrug die Volumabnahme, welche dem entstandenen Wasser entspricht, 12·6 ccm, die Menge der entstandenen Kohlensäure betrug 8·6 cm, worauf ich mich überzeugte, dass noch ein Überschuss von unverbrauchtem Sauerstoff übrig geblieben war, dass mithin die Verbrennung vollständig gewesen war.

Wenn der in der Bürette übrigbleibende Kohlenwasserstoff reines Äthan wäre, so müsste die Volumkontraktion nach der Explosion sich zum Volumen der entstandenen Kohlensäure wie 5 zu 4 verhalten, während ca. 6 zu 4 gefunden wurde. Beim Äthan muss mithin ein Kohlenwasserstoff C_nH_{2n+2} beigemengt sein, welcher bei der Verbrennung relativ mehr Wasser und weniger Kohlensäure bildet; dieser Kohlenwasserstoff kann nur Methan sein.

Durch Rechnung kann man leicht die Menge des Äthans finden und sich überzeugen, dass sie nicht unbedeutend ist. Für die theoretischen Betrachtungen und Schlüsse ist die genaue Kenntnis des Mengenverhältnisses von Äthan zu Methan ohne Belang, von Wichtigkeit ist die Thatsache selbst, dass sich eine bedeutende Menge Äthan bildet[1]).

[1]) Hier, wie später, tritt der kohlenstoffreichste Kohlenwasserstoff stets in

Methan entsteht durch eine sekundäre Reaktion aus Äthan, ebenso wie eine Reihe weiterer fester und harziger Zersetzungsprodukte. Lässt man diese Nebenreaktionen unberücksichtigt, so führen ähnliche Überlegungen, wie beim Methylalkohol, zum Schluss, dass die Molekel des Äthylalkohols nach der Formel $C_2H_5OH = C_2H_6 + O$ gespalten wird. Auf andere Weise kann man die grosse Menge des auftretenden Äthans kaum erklären. Die Annahme, dass der Zufall in $CO + CH_4 + H_2$ stattfindet, ist nicht stichhaltig, weil Äthan sich nicht aus Methan und Kohlenoxyd zu bilden vermag.

Um allen Einwänden, welche gegen diese Erklärungsweise erhoben werden können, zu begegnen, wollen wir die elektrischen Schwingungen auf Alkoholdampf in Gegenwart von Phosphor wirken lassen. Wenn freier Sauerstoff entsteht, so muss er zum Teil absorbiert werden und die Menge des Kohlenoxyds muss kleiner werden.

Der Versuch muss in einem von dem früheren etwas abweichenden Apparat vorgenommen werden. Da die relative Menge der Zersetzungsprodukte von den Dimensionen des Apparates abhängt, so machte ich zuvor zwei Vorversuche ohne Phosphor.

Kohlensäureanhydrid	2%	(II)
Kohlenwasserstoff	0·5	
Kohlenoxyd	15	
Wasserstoff	20	
Äthan und Methan	62·5	

Die zweite Analyse ergab fast dieselben Resultate wie die erste.

Die Einwirkung elektrischer Wellen auf Äthylalkoholdampf bei gleichem Druck und bei gleichen Bedingungen wie oben, aber in Gegenwart von Phosphor ergab:

Kohlenoxyd	7%
Kohlenwasserstoffe, C_nH_{2n}	1
Wasserstoff	65
Äthan und Methan	27

Die Einwirkung geschah in der gleichen Zeit und mit der gleichen Intensität wie oben. Man sieht, dass die Menge des Kohlenoxyds kleiner und die des freien Wasserstoffs viel grösser geworden ist. Diese Erscheinung erklärt sich leicht, wenn man annimmt, dass der freie von der Molekel abgetrennte Sauerstoff zum Teil vom Phosphor gebunden worden ist. Das Verschwinden des Kohlenoxyds ist nicht vollständig, weil es unmöglich ist, alle Teile des Dampfes der Ein-

bedeutender Menge auf. Ich führe diese Menge nicht besonders auf, weil sie je nach den Versuchsbedingungen verschieden ist.

wirkung des Phosphors auszusetzen; und da dieser den Sauerstoff nur aus seiner unmittelbaren Umgebung absorbieren kann, so entzieht sich ein Teil der Sauerstoffmolekeln der Einwirkung und tritt in Reaktion mit C_2H_6.

Weiter unten mitgeteilte Versuche mit Aceton bestätigen meine Schlussfolgerungen. Es lässt sich zeigen, dass Aceton nach der Theorie in $C_2H_6 + CO$ zerfällt, dass durch Gegenwart von Phosphor die Menge des Kohlenoxyds nicht vermindert wird, dass also kein freier Sauerstoff auftritt.

Nehmen wir an, dass die Alkoholmolekel nach $2C_2H_5OH = 2C_2H_6 + O_2$ zerfällt; mischen wir jetzt Sauerstoff und Äthan in diesem Verhältnis, unterwerfen wir das Gemenge der Einwirkung elektrischer Schwingungen während derselben Zeit und unter den gleichen Bedingungen wie früher, so erhalten wir:

Kohlendioxyd	6%
Kohlenoxyd	15
Wasserstoff	34
Äthan und Methan	45

Diese Mengenverhältnisse nähern sich denen des Versuchs II: es tritt die gleiche Menge Kohlenoxyd auf, aber mehr Kohlensäureanhydrid, was leicht zu erklären ist und darin seinen Grund hat, dass das Gasgemenge in Wirklichkeit stets reicher an Sauerstoff ist, als wenn die Molekel in $2C_2H_6 + O_2$ zerfällt, weil in letzterem Fall der Sauerstoff noch von Alkoholdämpfen umgeben ist, welche er zum Teil oxydieren kann.

Eine Frage drängt sich unwillkürlich auf: wie ist es möglich, dass der Sauerstoff sich von der C_2H_6-Gruppe abtrennt, um später wieder auf sie einzuwirken?

Man kann darauf antworten, dass in der Molekel C_2H_5OH die Gruppierung von C_2H_6 nicht gleich der der Molekel C_2H_6 ist, folglich kann sich der Sauerstoff vollständig von der Molekel C_2H_5OH trennen, worauf die Wasserstoffatome eine neue Gleichgewichtslage zum Kohlenstoff einnehmen und einen neuen Kohlenwasserstoffkern des Äthans bilden, welcher vom Sauerstoff angegriffen werden kann. Damit ist nichts anderes gesagt, als dass zwei Molekelkerne von gleicher Zusammensetzung, aber verschiedener Atomgruppierung verschiedene Affinitäten zu einem und demselben Element haben und von diesem in verschiedener Weise angegriffen werden. Es ist dies eine in der Chemie wohlbekannte Erscheinung und, um nur eins von den vielen Beispielen zu geben, beachten wir, dass normaler Butylalkohol durch Oxydation Buttersäure giebt, während der sekundäre Alkohol durch Oxydation in Methyl-

Äthyl-Keton übergeht und der tertiäre Alkohol oder Trimethylkarbinol Aceton, Essigsäure und Kohlendioxyd liefert.

Normaler Propylalkohol.

Unter den gleichen Umständen wie früher erhält man:

Unzerlegten Alkohol	2%
Kohlenoxyd	16
Wasserstoff	37
Propan, Äthan und Methan	45

Bemerkenswert ist die Abwesenheit von Kohlendioxyd, was auf der Anwesenheit der höheren Kohlenwasserstoffe dieser Reihe beruht, wie ich weiter unten zeigen werde. Von den Homologen C_nH_{2n} wurden nur Spuren gefunden.

Die Analyse der übrigbleibenden Kohlenwasserstoffe ergab:

Kontraktion nach der Explosion	15·4 H_2O
Kohlensäureanhydrid	11 CO_2

Der Rest besteht aus Propan und kohlenstoffärmeren Paraffinen. Die Molekel scheint nach der Formel $C_3H_7OH = C_3H_8 + O$ zu zerfallen.

Isopropylalkohol.

Unter den gleichen Bedingungen zerfällt Isopropylalkohol in fast genau derselben Weise wie der normale Alkohol; man findet ebenfalls einen Kohlenwasserstoff, welcher der Formel C_3H_8 entspricht.

Allylalkohol, $CH_2 = CH - CH_2\,OH$.

Der Zerfall dieses Alkohols zeigt einige Eigentümlichkeiten; so wächst das Volum nicht wie bei den anderen Alkoholen, mit anderen Worten, das Quecksilber in D (Fig. 1) ändert seinen Stand nicht.

Nach einigen Versuchen stellte ich fest, dass, wenn man die ersten Zerfallprodukte haben will, man den Alkohol nur sehr kurze Zeit der Einwirkung elektrischer Schwingungen aussetzen darf. Im vorliegenden Fall betrug die Zeit ca. eine Minute; durch Wiederholung der Operation kann man schliesslich eine zur Analyse ausreichende Menge Gas erhalten.

Unzerlegter Alkohol	35%
Kohlenwasserstoffe, C_nH_{2n}	35
Kohlenoxyd	10
Wasserstoff und andere Kohlenwasserstoffe	20

Die Anwesenheit einer ziemlich grossen Menge von Kohlenwasserstoffen der C_nH_{2n}-Reihe lässt vermuten, dass der Zerfall nach $C_3H_5OH = C_3H_6 + O$ stattfindet.

Die Kohlenwasserstoffe dieser Reihe werden sehr rasch durch die Schwingungen zerstört, so dass man nur Spuren von ihnen findet, wenn man den Versuch etwas länger fortsetzt; ich fand dies, als ich die Einwirkung der Schwingungen 5 Minuten dauern liess.

Propylaldehyd, C_2H_5CHO.

Propylaldehyd ist isomer mit Allylalkohol. Untersuchen wir, welches die Zerfallprodukte dieses Körpers sind, wenn er eben so lange elektrischen Schwingungen von der gleichen Stärke unterworfen wird. Das Gas in der Bürette wurde zuvor von dem unzersetzten Aldehyd getrennt.

Kohlendioxyd	1·5%
Kohlenwasserstoffe, C_nH_{2n}	3·0
Kohlenoxyd	43·5
Wasserstoff	12·0
Übrigbleibende Kohlenwasserstoffe, $C_2H_6+CH_4$	40·0

Die Volumkontraktion nach der Explosion und die Menge der entstandenen Kohlensäure stehen ungefähr im Verhältnis 5 bis 6 zu 4, woraus sich ohne weiteres ergiebt, dass das restierende Gas aus einem Gemenge von Äthan und Methan besteht.

Man ersieht daraus, dass der Propylaldehyd, welcher mit Allyl alkohol isomer ist, in einer anderen Weise zerfällt: die Molekel scheint nach der Formel: $C_3H_6O = CO + C_2H_6$ zu zerfallen. Der Sauerstoff scheint näher zum Kohlenstoff zu stehen und sich mit ihm gemeinsam abzutrennen.

Aceton, $CH_3 - CO - CH_3$.

Dieses andere Isomere des Allylalkohols giebt unter den gleichen Umständen:

Kohlensäureanhydrid	2 %
Kohlenwasserstoffe, C_nH_{2n}	1·5
Kohlenoxyd	48·5
Wasserstoff	11
Kohlenwasserstoff, $C_2H_6+CH_4$	37

Aceton scheint mithin anfangs in Kohlenoxyd und Äthan zu zerfallen, wobei sekundär Methan entsteht.

$$CH_3 - CO - CH_3 = C_2H_6 + CO.$$

Nach den Analysen scheint Allylalkohol in ganz anderer Weise zu zerfallen wie die beiden Isomeren Aceton und Propylalkohol, welche letzteren beide in angenähert der gleichen Weise zersetzt werden.

Die Konstitutionsformel des Allylalkohols ist $CH_2 = CH - CH_2OH$; der Kohlenwasserstoffkern, welcher eine doppelte Bindung enthält, scheint

mithin besser der Einwirkung einer physikalischen Kraft zu widerstehen, als die analogen Kerne des Propylaldehyds $C_2H_5 - CHO$ und des Acetons $CH_3 - CO - CH_3$, bei denen der Sauerstoff fester gebunden zu sein scheint.

Vom chemischen Standpunkt aus ist ein Kern mit doppelten Bindungen weniger stabil in dem Sinne, dass er leichter mit anderen Elementen in Reaktion tritt; ausserdem lehrt die Erfahrung, dass bei energischer Oxydation die Kohlenwasserstoffe sich an der Stelle, wo die vielfache Bindung stattfindet, spalten. Man kann also hier denselben Schluss ziehen wie vorhin, dass nämlich die chemische Konstitutionsformel nicht notwendigerweise die Stellen der stärksten Bindungen vom mechanischen Standpunkt betrachtet angiebt.

Um allen Einwänden begegnen zu können, machte ich in dem anderen Apparat noch einige Versuche, sowohl in Gegenwart von Phosphor, als auch ohne den letzteren.

(Aceton.) Versuch ohne Phosphor.

Kohlendioxyd	1·5%
Kohlenwasserstoffe, C_nH_{2n}	1
Kohlenoxyd	30
Wasserstoff	20
Äthan und Methan	47·5

(Aceton.) Versuch mit Phosphor.

Kohlendioxyd	2
Kohlenwasserstoffe, C_nH_{2n}	1·5
Kohlenoxyd	28
Wasserstoff	17
Äthan und Methan	51·5

Man ersieht aus diesen Versuchen, dass das Kohlenoxyd sich als Ganzes von der Molekel abtrennt, weil anderenfalls man bei Gegenwart von Phosphor wegen der Absorption des Sauerstoffs viel weniger Kohlenoxyd finden müsste, wie dies ja auch bei Alkohol der Fall war.

Ameisensäure

zerfällt hauptsächlich in Wasserstoff und Kohlendioxyd, wobei sich auch ein wenig Kohlenoxyd bildet. Maquenne hat diesen Körper untersucht, jedoch unter anderen Bedingungen.

Essigsäure.

Kohlendioxyd	22%
Kohlenwasserstoffe, C_nH_{2n}	50
Kohlenoxyd	10
Wasserstoff und Kohlenwasserstoffe, C_nH_{2n+2}	18

Essigsäure $C_2H_4O_2$ scheint als erste Zerfallsprodukte $C_2H_4 + O_2$ zu geben; andere Erklärungsweisen sind kaum zulässig, weil die Anwesenheit einer grossen Menge von Äthylen sich nicht mit der Annahme, dass CO_2 sich als Ganzes abtrennt, vereinen lässt.

Propionsäure.

Kohlendioxyd	20%
Kohlenwasserstoffe, C_nH_{2n}	25
Kohlenoxyd	20
Rest (Wasserstoff und Kohlenwasserstoffe, C_nH_{2n+2})	35

Propionsäure zerfällt anfangs wahrscheinlich in $C_3H_6 + O_2$. Bemerkenswert ist, dass in dem Masse als man mit höheren Gliedern der homologen Reihe zu thun hat, die Menge des Kohlendioxyds relativ zum Kohlenoxyd kleiner wird; die gleiche Erscheinung beobachtet man bei den Alkoholen. Dies ist leicht erklärlich, weil stets die gleiche Menge Sauerstoff in Gegenwart von successive kohlenstoffreicheren Körpern vorhanden ist.

Acetaldehyd, CH_3CHO.

Bei den gleichen Bedingungen wie die übrigen Stoffe giebt Aldehyd:

Kohlenoxyd	41%
Wasserstoff	20
Methan	39

Die Kontraktion nach der Explosion des Gemenges von übriggebliebenem Kohlenwasserstoff mit Sauerstoff betrug 14·6 ccm, die Menge des entstandenen Kohlensäureanhydrids 7·4 ccm, was der Formel des Methans entspricht $CH_4 + 2O_2 = CO_2 + H_2O$.

Aldehyd zerfällt mithin nach $CH_3CHO = CO + CH_4$. Es ist von Interesse, Aldehyd mit Essigsäure zu vergleichen, welche $C_2H_4O_2 = C_2H_4 + O_2$ giebt und uns zeigt, wie die gegenseitige Anziehung der Elemente durch Einführung eines Atoms Sauerstoff in die Molekel sich ändern kann.

Paraldehyd, $(C_2H_4O)_3$.

Bei den gleichen Versuchsbedingungen wie bei den angeführten Körpern, giebt Paraldehyd unter dem Einfluss elektrischer Schwingungen folgende gasförmige Zersetzungsprodukte:

Kohlendioxyd	4%
Kohlenwasserstoffe, C_nH_{2n}	8
Kohlenoxyd	36
Wasserstoff	27
Methan	25

Bei dieser, wie bei den vorhergehenden Analysen wurden die flüssigen und festen Zersetzungsprodukte, die unter dem Einfluss der Schwingungen meistens entstehen, nicht berücksichtigt.

Dieselben Überlegungen wie beim Aldehyd führen zum Schluss, dass die Molekel sich in CO und CH_4 zersetzt, nachdem sie zuvor in C_2H_4O zerfallen ist, was um so wahrscheinlicher ist, als der Zerfall von $(C_2H_4O)_3$ schon bei niedriger Temperatur stattfindet.

Methylacetat, $C_2H_3O_2 . CH_3$.

Bei den gleichen Versuchsbedingungen zersetzt, giebt Methylacetat:

Kohlendioxyd	11%
Kohlenoxyd	47
Wasserstoff	20
Äthan und Methan	22

Äthylformiat, $CHO_2 . C_2H_5$.

Kohlendioxyd	13%
Kohlenoxyd	42
Wasserstoff	25
Äthan und Methan	20

Diese beiden Isomeren scheinen mithin in gleicher Weise zu zerfallen, trotzdem ihnen eine verschiedene Konstitutionsformel zukommt. Diese Thatsache bestätigt von neuem den bereits oben ausgesprochenen Satz:

Die chemische Konstitutionsformel giebt keinen unzweideutigen Aufschluss über die Art, wo sich die stärksten — in mechanischem Sinn — Anziehungskräfte in der Molekel bethätigen.

Flüssige und feste Körper.

Werden schwerflüchtige Flüssigkeiten, wie Glycerin, Schwefelsäure, schwere Öle und endlich feste Körper durch elektrische Schwingungen zerlegt?

Die Versuche müssen in einem zweckentsprechend abgeänderten Apparat vorgenommen werden. Der Apparat, Fig. 2, besteht aus einer ca. 70 cm langen, 4 cm breiten Röhre A'. Die Flüssigkeit oder der feste Körper befindet sich bei *d*. Die Röhre A' befindet sich zwischen isolierten Metallplatten, welche durch Drähte mit dem Lecherschen Wellenerzeuger verbunden sind, so dass man die zu untersuchende Substanz der Einwirkung von Wellen beliebiger Länge unterwerfen kann. Man pumpt A' aus und kann aus der Änderung des Quecksilberstandes

in L das Fortschreiten der Reaktion beobachten. Will man die Zersetzungsprodukte analysieren, so muss man sie so rasch als möglich — um Nebenreaktionen zu vermeiden — aus A' entfernen. Zu diesem Zweck wird A' mit A verbunden (wie in Figur 2 angedeutet) und da der ganze Apparat luftleer ist, so werden die entstehenden Zersetzungsprodukte in dem Masse, wie sie sich bilden, nach A hinübergesaugt und so der Einwirkung des Wechselfeldes entzogen. Durch Schliessen, bezw. Öffnen der betreffenden Hähne und durch Heben des Quecksilberreservoirs C können die Gase aus A in die Bürette E gebracht werden.

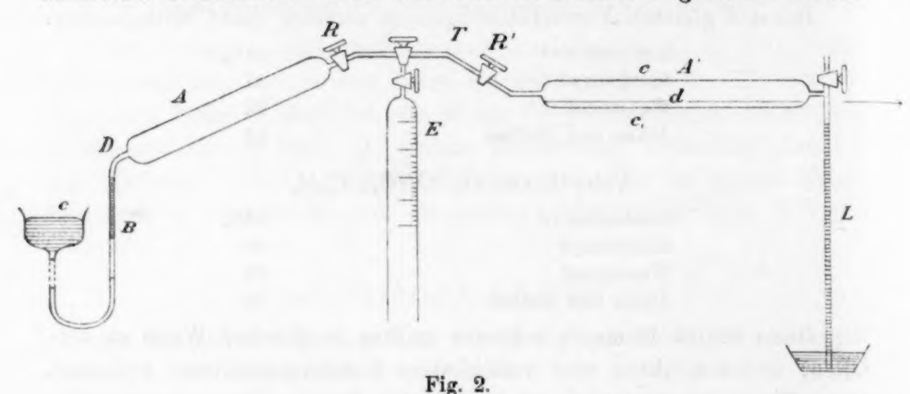


Fig. 2.

Diese Art zu arbeiten ist nicht absolut einwandsfrei, sie gestattet uns aber teilweise die Fehler zu vermeiden, welche durch die sekundären Reaktionen bedingt sind. Aus den Untersuchungen von Berthelot wissen wir, dass solche sekundäre Reaktionen sehr zahlreich vorhanden sind, so z. B. werden einige Gase wie etwa Wasserstoff rasch unter dem Einfluss elektrischer Schwingungen von organischen Stoffen absorbiert.

Glycerin, $CH_2OH - CHOH - CH_2OH$.

Glycerin wird ziemlich rasch zersetzt. Da sein Dampfdruck nur klein ist und infolgedessen nur wenig Dampf in A' vorhanden ist, so muss man, um die grosse Zersetzungsgeschwindigkeit zu erklären, annehmen, dass die Reaktion auch an der Oberfläche der Flüssigkeit selbst stattfindet.

Die Analyse der gasförmigen Produkte ergab:

Kohlensäureanhydrid	25%
Kohlenoxyd	10
Wasserstoff	65

Die Molekel zerfällt vollständig in einen Körper von der Konstitution

des Glycerins; der Sauerstoff scheint den Kohlenwasserstoffkern gesprengt zu haben. Drei Analysen ergaben dasselbe Resultat.

Man darf indes nicht sagen, dass in diesem Falle, wo die Menge des Sauerstoffs relativ grösser ist, die Molekel C_3H_8 vom Sauerstoff verbrannt wird, weil ja bekanntlich die Verbrennung nach der Gleichung $C_3H_8 + 5O_2 = 3CO_2 + 4H_2O$ vor sich geht und wir nur 3 Atome Sauerstoff pro Molekel haben.

Glycerinsäure, $OH{-}CH_2{-}CHOH{-}CO_2H$.

Mit derselben Schwingungsintensität erhält man:

Kohlendioxyd	1%
Kohlenoxyd	19
Wasserstoff	60
Methan	20

Im vorliegenden Fall hat das Auftreten eines Kohlenwasserstoffs ein besonderes Interesse. Es wird dadurch bewiesen, dass beim Glycerin die Molekel in der That direkt an mehreren verschiedenen Stellen gleichzeitig gesprengt wird und dass nicht zuerst Kohlenwasserstoffe entstehen, die erst nachträglich zersetzt werden. Die Versuche mit Glycerinsäure zeigen, dass die Kohlenwasserstoffe elektrischen Schwingungen von der betreffenden Intensität und Dauer widerstehen. Das Vorkommen von Methan in den Zersetzungsprodukten der Glycerinsäure ist ein Beweis für die Verschiedenheit der Atomgruppierung. Dieses Methan muss sich als Ganzes von der Molekel abgetrennt haben.

Glyoxal, $CHO{-}CHO$.

Kohlendioxyd	26
Kohlenwasserstoffe, C_nH_{2n}	7
Wasserstoff	67

Die Molekel wird wahrscheinlich in $C_2H_2 + O_2$ zersetzt, worauf sekundär CO_2 und Wasser entsteht. Acetylen giebt unter dem Einfluss elektrischer Schwingungen Wasserstoff.

Glycol, $CH_2OH{-}CH_2OH$.

Zwei Analysen ergaben dasselbe Resultat:

Kohlendioxyd	9%
Kohlenoxyd	29
Wasserstoff	50
Methan	12

Von Äthan ist keine Spur vorhanden; die Molekel scheint mithin zuerst in $CH_4 + CO_2 + 3H$ zu zerfallen. Später wird die Kohlensäure zerlegt, wobei sich der Sauerstoff mit dem Wasserstoff verbindet.

Glycolsäure, $CH_2(OH)(CO_2H)$.

Kohlendioxyd	30%
Wasserstoff	70

Die Molekel wird vollständig gesprengt. Der Eintritt mehrerer Sauerstoffatome in die Molekel scheint dem Kohlenwasserstoffkern seine Stabilität zu nehmen.

Oxalsäure, $C_2O_4H_2$.

Gepulverte Oxalsäure wurde in die Röhre A' gebracht und der Einwirkung relativ schwacher elektrischer Schwingungen unterworfen. Nach 20 Minuten war das Niveau des Quecksilbers in L ca. 10 mm gesunken.

Die Analyse der Gase ergab:

Kohlendioxyd	40%
Kohlenoxyd	14
Wasserstoff	46

Sowohl bei den festen wie den flüssigen Körpern beobachtete ich, dass nach längerer Einwirkung der elektrischen Schwingungen die Zersetzungsgeschwindigkeit abnimmt und schliesslich bei einer gewissen Grenze, welche im übrigen von der elektrischen Spannung abhängt, überhaupt Null wird.

Benzol, C_6H_6.

Unter der Einwirkung schwacher elektrischer Schwingungen giebt Benzol harzige Stoffe, einige Kohlenwasserstoffe, ein wenig Acetylen und Wasserstoff.

Phenol, C_6H_5OH.

Kohlendioxyd	4%
Kohlenoxyd	62
Wasserstoff	34

Die Molekel wird zuerst wahrscheinlich in $C_6H_6 + O$ zersetzt. Der Sauerstoff wirkt auf das Benzol ein und giebt Kohlenoxyd und Wasser; Wasserstoff ist ein Produkt der sekundären Zersetzung des Benzols, welches ausserdem verharzte Stoffe ausscheidet.

Benzoësäure, $C_6H_5-CO_2H$.

Kohlendioxyd	8%
Kohlenoxyd	58
Wasserstoff	34

Es bildet sich wahrscheinlich Benzol, welches sekundär Harze und Wasserstoff giebt, während das Kohlendioxyd durch die vorhan-

denen kohlenstoffreichen Kohlenwasserstoffe rasch zu Kohlenoxyd reduziert wird.

Fassen wir das Resultat aller Beobachtungen zusammen, so sehen wir, dass unter dem Einfluss der elektrischen Schwingungen die Molekel gesprengt wird. Isomere Stoffe geben dabei in einigen Fällen dieselben Zersetzungsprodukte, in anderen merklich verschiedene. Man muss daraus schliessen, dass dieses verschiedene Verhalten in einem tiefgreifenden Unterschiede der Atomgruppierung innerhalb der Molekel seine Ursache hat.

Die Alkohole, Aldehyde, Acetone, Säuren und Äther, welche nicht mehr als ein oder zwei Atome Sauerstoff enthalten und eine relativ einfache Konstitution haben, scheinen das gemeinsam zu haben, dass stets ein Kohlenwasserstoffkern sich als Ganzes aus der Molekel herauslöst und sich vom restierenden Sauerstoff, resp. Kohlenoxyd oder Kohlendioxyd abtrennt. Bei denjenigen Stoffen, die mehr als zwei Molekeln Sauerstoff enthalten, wie Glycerin oder Glykolsäure, scheint die Molekel an mehreren Stellen zu zerreissen.

Die Verbindungen der Benzolreihe geben zu komplizierte Produkte, so dass ihre Zersetzung sich nicht durch einfache Annahmen erklären lässt.

Gent, 30. Januar 1897.

Ueber eine neue (vierte) Art Umwandlungselemente.

Von

Ernst Cohen.

(Mit 1 Figur im Text.)

1. Vor einigen Jahren habe ich ein Umwandlungselement beschrieben [1]), das nach folgendem Schema zusammengesetzt war:

In Bezug auf das Anion umkehrbare Elektrode.	Gesättigte Lösung eines Salzes in Gegenwart der stabilen festen Phase des Salzes.	Gesättigte Lösung dieses Salzes in Gegenwart d. metastabilen festen Phase des Salzes.	In Bezug auf das Anion umkehrbare Elektrode.

Eine zweite Art, welche später [2]) von Bredig und mir behandelt wurde, war folgendermassen eingerichtet:

In Bezug auf das Anion umkehrbare Elektrode.	Normallösung eines Salzes ohne die feste Phase des Salzes.	Gesättigte Lösung dieses Salzes in Gegenwart der stabilen festen Phase des Salzes.	In Bezug auf das Anion umkehrbare Elektrode.

Die dritte Art schliesst sich der ersten an, indem auch hier die stabile und metastabile Modifikation des zu untersuchenden Körpers zur Verwendung kommen.

Diese Art ist von van't Hoff angegeben worden [3]), jedoch bis dahin nicht näher experimentell verfolgt. Dieselbe besteht aus zwei Elementen, welche gegeneinander geschaltet werden und folgende Einrichtung haben:

In Bezug auf das Anion umkehrbare Elektrode.	Gesättigte Lösung eines Salzes in Gegenwart der stabilen festen Phase dieses Salzes.	In Bezug auf das Kation umkehrbare Elektrode.

[1]) Diese Zeitschr. **14**, 53 (1894).

[2]) Diese Zeitschr. **14**, 535 (1894); **16**, 453 (1895).

[3]) Vorlesungen über Bildung und Spaltung von Doppelsalzen (1897). S. 29.

und

In Bezug auf das Anion umkehrbare Elektrode.	Gesättigte Lösung eines Salzes in Gegenwart der metastabilen festen Phase dieses Salzes.	In Bezug auf das Kation umkehrbare Elektrode.

2. Diesen drei Arten möchte ich nun eine vierte hinzufügen, welche in theoretischer wie praktischer Beziehung den früher beschriebenen an Einfachheit überlegen ist.

Es gilt folgende Aufstellung:

In Bezug auf das Anion umkehrbare Elektrode.	Gesättigte Lösung eines Salzes in Gegenwart der stabilen festen Phase des Salzes.	In Bezug auf das Kation umkehrbare Elektrode.

Ein Beispiel eines solchen Elements, wenn auch in der Praxis zu völlig anderem Zwecke benutzt, ist das Normalelement von Latimer Clark, welches bekanntlich folgendermassen zusammengesetzt ist:

$$Hg—Hg_2SO_4 \text{ — gesättigte Zinksulfatlösung — } Zn.$$

Da die elektromotorische Kraft dieses Elements eine Funktion ist von der Löslichkeit der stabilen festen Phase des Zinksulfats, so wird hier, wie bei unseren früher beschriebenen Umwandlungselementen, der Temperaturkoëffizient der elektromotorischen Kraft eine Funktion des Temperaturkoëffizienten der Löslichkeit des Zinksulfats sein und wie dieser bei der Umwandlungstemperatur der festen Phase eine plötzliche Änderung erfahren.

Tragen wir also die elektromotorische Kraft des Clarkelements unterhalb und oberhalb der Umwandlungstemperatur des $ZnSO_4 . 7\,H_2O$ als Funktion der Temperatur graphisch auf, so wird der Schnittpunkt der beiden Kurventeile die gesuchte Umwandlungstemperatur des $ZnSO_4 . 7\,H_2O$ ergeben.

3. Belege zu obigem werden nun in schärfster Weise geliefert in einer soeben erschienenen, zu anderen Zwecken ausgeführten Arbeit von H. L. Callendar und H. T. Barnes[1]).

Die Autoren studierten in eingehender Weise, wie früher schon Kahle[2]) gethan hatte, die Eigenschaften verschiedener Formen von Clarkelementen und erweiterten das Temperaturgebiet bis 50·2°. Unsere

[1]) Proc. of the Royal Society 42, 117 (29. Oktober. 1897).

[2]) Wied. Ann. 51, 174 (1894).

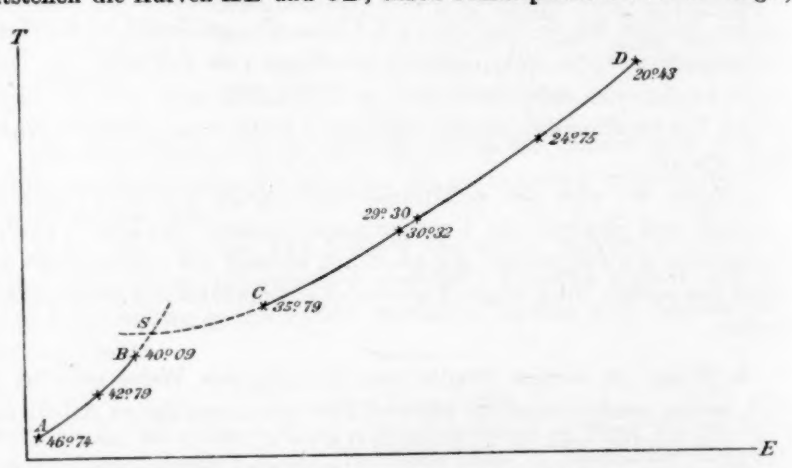
früheren Arbeiten über Umwandlungselemente scheinen den Autoren nicht bekannt zu sein, wie auch folgender Passus beweist: „Finding that there was a change in the continuity of the curve representing the temperature variation of the E. M. F. at temperatures above 41°, we decided to investigate this point more closely, although the temperatures in question lie beyond the range of the practical use of Clark cells."

Den Tabellen 1 und 2 der citierten Arbeit lässt sich folgendes entnehmen:

Tabelle 1.

Temperatur	Unterschied in Millivolts von dem Werte der elektromotor. Kraft bei 15°
20·43	— 6·70
24·75	— 12·25
29·90	— 19·42
30·32	— 20·00
35·79	— 28·08
40·09	— 34·99
42·79	— 36·76
46·74	— 41·14

Tragen wir diese Werte in ein rechtwinkliges Koordinatensystem ein, dessen Abscissen Millivolts, deren Ordinaten Grade Celsius sind, so entstehen die Kurven *AB* und *CD*, deren Schnittpunkt bei 38·75° liegt[1]).



4. Auch Löslichkeitsbestimmungen des Zinksulfats sind von Callendar und Barnes ausgeführt worden, wobei sich ergab, dass diejenigen,

[1]) Da die in der Tabelle enthaltenen Daten sich nicht durch einfache (z. B. quadratische) Kurven darstellen lassen, so führt die graphische Darstellung in einfacherer Weise zum Ziel als die Rechnung.

welche Poggiale[1]), Roscoe und Schorlemmer[2]), sowie in letzter Zeit Étard[3]) ausgeführt haben, den Thatsachen nicht entsprechen[4]).

Die von Callendar und Barnes erhaltenen Löslichkeitsdaten sind in der nachstehenden Tabelle enthalten:

Tabelle 2.

Temperatur	Teile $ZnSO_4$ in 100 g Wasser
0°	41·80
15·00	50·74
15·88	51·17
30·70	62·49
39·92	70·53
41·49	71·52
46·40	74·45
50·20	77·02

Zwischen 0° und 30·7° können wir die gefundenen Löslichkeiten durch die Gleichung

$$L_1 = 41{\cdot}80 + 0{\cdot}522\,t + 0{\cdot}00496\,t^2$$

darstellen, während zwischen 39·92° und 50·2° folgende Gleichung gilt:

$$L_2 = 59{\cdot}24 + 0{\cdot}0054\,t + 0{\cdot}00695\,t^2.$$

Der Schnittpunkt dieser beiden Kurven ist der Umwandlungspunkt des $ZnSO_4 . 7\,H_2O$ und ergiebt sich zu 39·9°.

5. Ich habe endlich noch auf dilatometrischem Wege den Umwandlungspunkt der betreffenden Umwandlung, welchen ich früher[5]) auf 38·2° bis 39.1° ermittelt hatte, etwas genauer festgelegt.

Die Beobachtungen giebt folgende Tabelle:

Tabelle 3.

Zeit in Stunden	Temperatur	Höhe der Ölsäule im Dilatometer
0	38·80°	276
5	38·80	318
0	38·50	315
12	38·50	316
0	38·20	313
5	38·20	280

Die Umwandlungstemperatur ergiebt sich nach diesen Versuchen zu 38·50°.

---

[1]) Ann. de chim. et de phys. (3) **8**, 463 (1843).

[2]) Band II, 1. Teil, Seite 262.

[3]) Compt. rend. **106**, 206 (1888); Ann. de chim. et de phys. (1) **2** (1894); **3** (1894).

[4]) Dass Poggiales Bestimmungen ganz falsch sind, habe ich schon früher (diese Zeitschr. **14**, 55. 1894) betont.

[5]) Diese Zeitschr. **14**, 55 (1894).

Zusammenfassend wurde gefunden:

Mit dem neuen Umwandlungselement	38·75°
Aus Löslichkeitsbestimmungen	39·90
Dilatometrisch	38·50

6. Zur Bestimmung von Umwandlungspunkten mit einem Element des hier beschriebenen Typus eignet sich wohl am besten die von Callendar und Barnes abgeänderte Form[1]) der „Board of Trade Cells", welche von den bis dahin gebräuchlichen Elementen den grossen Vorteil besitzt, schon nach 10 Minuten die elektromotorische Kraft anzunehmen, welche mit der Temperatur korrespondiert, auf welche das Element gebracht wurde. Eine derartige Bestimmung dürfte somit kaum einige Stunden erfordern.

Amsterdam, Chem. Universitätslaboratorium, Dezember 1897.

Als Vorstehendes bereits geschrieben war, erschien im Jubelband zu Wiedemanns Annalen (11. Dez. 1897) eine Abhandlung von Herrn W. Jaeger über „die Umwandlung des Zinksulfats im Clarkelement"[2]).

Die ausgedehnten Messungen von Herrn Jaeger, welche sich, im Gegensatz zu denjenigen der amerikanischen Autoren, auf die Umwandlung des $ZnSO_4.7H_2O$ in $ZnSO_4.6H_2O$ stützen, führen zu demselben Ergebis, als diejenigen von *C.* und *B.*

Je nachdem im Clarkelement $ZnSO_4.7H_2O$ oder $ZnSO_4.6H_2O$ als Bodenkörper zugegen ist, gelten nachstehende Gleichungen für die elektromotorische Kraft bei der Temperatur t^0:

$$E_t = 1{\cdot}400_5 - 0{\cdot}00152\,(t-39) - 0{\cdot}000007\,(t-39)^2$$

und

$$E_t = 1{\cdot}400_5 - 0{\cdot}00102\,(t-39) - 0{\cdot}000004\,(t-39)^2.$$

Hieraus ergiebt sich als Umwandlungstemperatur des $ZnSO_4.7H_2O$ 39°, während die elektrische Bestimmung von Callendar und Barnes 38·75° ergeben hat.

Ich weise ausserdem darauf hin, dass Jaegers Abhandlung eine Anzahl Daten enthält, welche für die Theorie und Praxis des bis dahin noch nicht untersuchten van't Hoffschen Elementes (siehe Seite 300) von Wichtigkeit sind. Sobald ich dieselben ergänzt haben werde, gedenke ich darauf näher einzugehen.

[1]) Proc. Roy. Society **62**, 126 (Oktober 1897).

[2]) Bd. 63, Heft 13, 354.

Amsterdam, 22. Januar 1898.

Gleichgewichte in Systemen von drei Komponenten, wobei zwei flüssige Phasen auftreten können. III.

Von

F. A. H. Schreinemakers.

(Mit 19 Figuren im Text.)

A. Einleitung.

In meinen vorigen Abhandlungen[1]) habe ich die Gleichgewichte in Systemen von drei Komponenten besprochen, wenn zwei flüssige Phasen auftreten können. In meinen theoretischen Ableitungen habe ich mich bis jetzt noch auf den Fall beschränkt, dass es nur eine einzige feste Phase giebt und diese eine der Komponenten ist; in den experimentellen Beispielen habe ich jedoch auch schon einige Isothermen mitgeteilt, wobei zwei feste Phasen auftreten. In dieser Abhandlung will ich die theoretischen Ableitungen ausdehnen auf den Fall, dass zwei feste Phasen auftreten, und jede dieser Phasen eine der Komponenten ist.

Auch werden wir, was die Potentialfläche anbetrifft, alle Bedingungen beibehalten, welche wir in den vorigen Abhandlungen vorausgesetzt haben, z. B. dass die Falte eine geschlossene ist und sich nicht bis in die Grenzebenen ausbreitet.

Wenn wir diese letzte Bedingung hinwegfallen lassen, können wir aus den allgemeinen Isothermen, wie früher gezeigt, sehr einfach die besonderen Fälle erhalten, wobei die Binodalkurve auf den Seiten des Dreiecks endet.

B. Gleichgewichte, wenn zwei feste Phasen auftreten.

Wie in den vorigen Abhandlungen gezeigt, kann man die Isothermen, wenn nur eine feste Phase, z. B. A auftreten kann, auf folgende Weise erhalten.

Man nehme auf einer Senkrechten im Punkte A des Dreiecks ABC einen Punkt P derart, dass AP dem thermodynamischen Potential der festen Phase A gleich ist. Die flüssigen Phasen, welche mit der festen

[1]) Diese Zeitschr. **22,** 93—113. 515—535; **23,** 417—441, 649—666.

Phase A im Gleichgewicht sein können, werden dargestellt durch die horizontale Projektion der Berührungskurve des Kegels, der die Potentialfläche berührt und seine Spitze im Punkte P hat. Im folgenden werde ich diesen Kegel den „P-Kegel" nennen und ebenso seine Berührungskurve und deren Projektion die „P-Kurve".

Wenn noch eine zweite feste Phase, z. B. die Komponente C möglich ist, können wir auf ähnliche Weise die Lösungen erhalten, welche mit dieser festen Phase in Gleichgewicht sein können. Man nehme nämlich auf einer Senkrechten im Punkte C des Dreiecks ABC einen Punkt Q derart, dass CQ dem thermodynamischen Potential der festen Phase C gleich ist und bringe durch diesen Punkt Q einen Kegel, den „Q-Kegel", der seine Spitze in Q hat und die Potentialfläche berührt. Die horizontale Projektion der Berührungskurve, also die „Q-Kurve" giebt die flüssigen Phasen an, welche mit der festen Phase C in Gleichgewicht sein können. Um also die Isothermen zu erhalten, wenn die zwei festen Phasen A und C auftreten, müssen wir die zwei Kegel, nämlich den P- und Q-Kegel betrachten und ebenso die zwei Kurven P und Q.

Die P-Kurve giebt alle Lösungen an, welche mit festem A in Gleichgewicht die Q-Kurve alle Lösungen, welche mit festem C in Gleichgewicht sein können.

Inwiefern diese Lösungen noch labil sein können, wird aus den weiteren Betrachtungen hervorgehen.

Im allgemeinen können die P- und Q-Kurven einander schneiden; ein solcher Schnittpunkt stellt eine Lösung dar, welche zu gleicher Zeit mit den beiden festen Phasen A und C in Gleichgewicht ist.

Die Schnittpunkte der beiden Kurven P und Q sind auf folgende Weise zu erhalten. Man lege an die Potentialfläche eine Berührungsebene, welche die beiden Punkte P und Q enthält, welche Ebene ich im folgenden die Berührungsebene PQ nennen werde. Die horizontale Projektion des Berührungspunktes dieser Berührungsebene PQ entspricht dem Schnittpunkt der beiden Kurven P und Q. Da im allgemeinen an der Potentialfläche, wenn darin eine Falte auftritt, mehrere Berührungsebenen PQ möglich sind, werden die Kurven P und Q einander in mehreren Punkten schneiden können.

Betrachten wir jetzt den einfachen durch Fig. 1 angegebenen Fall. Um eine Vorstellung des P-Kegels zu gewinnen, werden wir den Durchschnitt desselben mit der Vertikalebene BC betrachten; diese Vertikalebene ist in Fig. 1 um die Linie BC in die Horizontalebene niedergeschlagen und ebenso die Vertikalebene AB und ihre Schnittkurve mit dem Kegel um die Linie AB.

Als einfachsten Fall können wir für den P-Kegel eine Schnittkurve erhalten, wie in der Figur durch $p\ r_1\ p$ angegeben. Sei jetzt CQ dem thermodynamischen Potential der festen Phase C gleich und ziehen wir durch Q die Tangente Qr_1s_1 an die Kurve pr_1p. Die Linie Qs_1 ist jetzt zu betrachten als der Durchschnitt einer Berührungsebene PQ mit der Vertikalebene BC. Sei aa_1 die P-Kurve, also die horizontale Projektion der Berührungskurve vom P-Kegel und Potentialfläche. Auf dieser Kurve aa_1 liegt die Projektion des Punktes, worin die Berührungsebene PQ die Potentialfläche berührt. Um diesen Punkt zu erhalten, ziehen wir aus r_1 die Linie r_1r_3 senkrecht auf BC und vereinigen A und r_3. Die Gerade Ar_3 ist die Projektion der Erzeugenden, nach welcher die Berührungsebene PQ den P-Kegel berührt, so dass r die Projektion des Berührungspunktes ist.

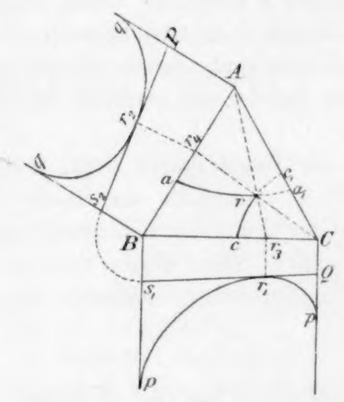


Fig. 1.

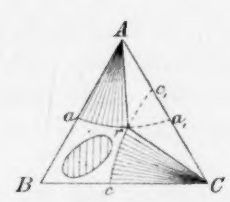


Fig. 2.

Wir müssen jetzt noch die Q-Kurve anbringen, also die Projektion der Berührungskurve von Q-Kegel und Potentialfläche; die Q-Kurve darf die P-Kurve aa_1 nur in einem Punkt, nämlich in r schneiden.

Die möglichen Formen dieser Q-Kurve erhalten wir auf folgende Weise. Der Durchschnitt der Berührungsebene PQ mit der Vertikalebene AB ist in Fig. 1 durch die Gerade Pr_2s_2 angegeben, worin AP dem thermodynamischen Potential der festen Phase A gleich ist und $Bs_2 = Bs_1$.

Die Schnittkurve des Q-Kegels mit der Vertikalebene AB muss also die Linie Ps_2 berühren und zwar in einem Punkt r_2, welchen man, wie leicht einzusehen, erhält, wenn man aus C durch r die Linie Crr_4 zieht und in dem Punkt r_4 auf AB eine Senkrechte, welche Ps_2 in r_2 schneidet.

Für die Schnittkurve des Q-Kegels mit der Vertikalebene AB haben wir also die Bedingung, dass sie die Gerade Ps_2 in r_2 berühren muss. Mehrere Tangenten aus P an den Schnittkurven sind nicht möglich, da wir nur eine Berührungsebene PQ angenommen haben und diese nur einer Tangente in jeder der beiden Ebenen AB und BC entspricht.

In Fig. 1 genügt die Kurve qr_2q diesen beiden Bedingungen. Aus dieser Form des Q-Kegels erfolgt, wie wir in den vorigen Abhandlungen gesehen haben, dass die Projektion seiner Berührungskurve, also die Q-Kurve, eine Form haben muss, wie in der Figur durch crc_1 angegeben ist.

Wir erhalten also die Isotherme der Figur 2, worin ar die Lösungen angiebt, welche mit festem A, und cr die, welche mit festem C in Gleichgewicht sein können. Der Punkt r giebt die Zusammensetzung der Lösung an, welche mit festem A und C in Gleichgewicht ist. Die durch ra_1 und rc_1 angegebenen Lösungen sind, ebenso wie die anderen innerhalb des Dreiecks ACr weniger stabile und zerfallen in festes A und C neben der Lösung r.

Es fragt sich jetzt noch, wo die Binodalkurve liegt, wenn eine solche existiert. In Fig. 2 habe ich sie innerhalb des Raumes $arcB$ gezeichnet; im allgemeinen hat man nur die eine Bedingung, dass sie weder die Kurve aa_1 noch cc_1 schneidet. Dass dieses nicht der Fall sein darf, folgt daraus, dass nach den gemachten Annahmen die beiden Kegel ganz nach unten konvex sind.

Wir haben, nachdem wir einmal die Form des P-Kegels angenommen haben, für den Q-Kegel eine Schnittkurve angenommen, wie sie in Fig. 1 durch qr_2q angegeben ist, es sind jedoch noch viele andere Fälle möglich.

Betrachten wir dazu Fig. 3, worin pr_1p die Schnittkurve des P-Kegels angiebt; ara_1 die P-Kurve und r die Projektion des Berührungspunktes der Berührungsebene PQ. Die Schnittkurve des Q-Kegels, welche die Linie Ps_2 in r_2 berühren muss, ist durch die Kurve qr_2q angegeben, welche jetzt eine ganz andere Form hat als in Fig. 1. Da wir nur eine Berührungsebene PQ annehmen, muss die Lage dieser Kurve qr_2q so sein, dass aus P nur eine Tangente an die Kurve möglich ist.

Projizieren wir jetzt die Berührungskurve des Q-Kegels; die Binodalkurve der Potentialfläche und das Dreieck der Doppelberührungsebene, welche hier möglich ist, da an die Kurve qr_2q eine Doppeltan-

gente $L_1 M_1$ möglich ist, so erhalten wir, wie in den vorigen Abhandlungen besprochen ist, die Kurve $cLMrc_1$ die Binodalkurve MbL und das Dreieck CML.

Die erhaltene Isotherme habe ich in Fig. 4 wiederholt; die weniger stabilen Teile sind nur punktiert.

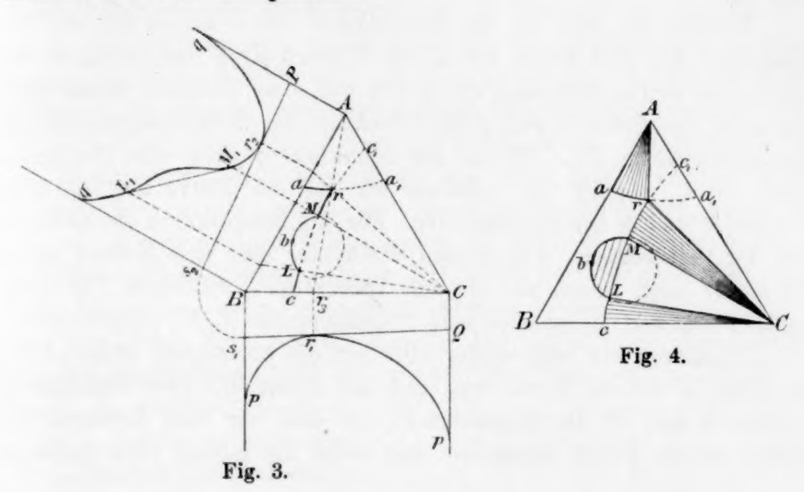


Fig. 3. Fig. 4.

Kurve ar giebt die Lösungen an, welche mit festem A; rM und Lc diejenigen, welche mit festem C in Gleichgewicht sein können; mit jeder Lösung des Teils bM der Binodalkurve ist eine bestimmte Lösung des Teils bL konjugiert.

Die Isotherme enthält zwei Dreiecke, nämlich ArC und CLM. Die Eckpunkte jedes Dreiecks geben die drei Phasen an, welche miteinander in Gleichgewicht sein können; das Dreieck ACr also das Gleichgewicht zwischen zwei festen und einer flüssigen Phase, nämlich festes A und C mit der Lösung r; das Dreieck CLM das Gleichgewicht zwischen einer festen und zwei flüssigen Phasen nämlich festes C mit den beiden Lösungen L und M.

Was den stabilen Teil der Isotherme der Fig. 4 betrifft, so habe ich einen besonderen Fall dieser im System: Wasser, Natriumchlorür und Bernsteinsäurenitril verwirklicht. Die Binodalkurve MbL endet dort in zwei Punkten auf der Seite BC des Dreiecks.

In den beiden vorigen, durch die Figuren 1 und 3 angegebenen Fällen haben wir für die Schnittkurve des P-Kegels mit der Vertikalebene BC noch immer eine ganz nach unten konvexe Kurve angenommen. Für die Schnittkurve des Q-Kegels mit der Vertikalebene AB

haben wir die Kurven der Figuren 1 und 3 genommen; es ist jedoch leicht einzusehen, dass noch sehr viele andere Schnittkurven möglich sind, welche alle den Bedingungen genügen können, dass sie die Gerade Ps_2 in r_2 berühren und dass an sie aus P nur eine Tangente möglich ist.

Nehmen wir jetzt für die Schnittkurve des P-Kegels mit der Vertikalebene BC eine Kurve, wie in Fig. 5 durch pr_1P angegeben, an und setzen wir voraus, dass man von Q aus nur eine Tangente ziehen kann. Sei ara_1 die P-Kurve und r die Projektion des Berührungspunktes der Berührungsebene PQ. Da an der Schnittkurve pr_1p eine Doppeltangente R_1S_1 möglich ist, erhalten wir auf der Kurve aa_1 die zwei Punkte R und S der Binodalkurve. Für die Schnittkurve des Q-Kegels mit der Vertikalebene AB können wir wieder sehr viele Kurven finden; ich werde mich jedoch auf die eine beschränken, welche in Fig. 5 angegeben ist, und an welcher eine Doppeltangente L_1M_1 möglich ist.

Projizieren wir jetzt wieder alles auf die horizontale Ebene ABC, so erhalten wir die Kurve crc_1 und auf dieser die zwei konjugierten Punkte L und M der Binodalkurve, so dass wir eine Isotherme erhalten, wie in Fig. 6 angegeben, und worin die labilen Teile punktiert

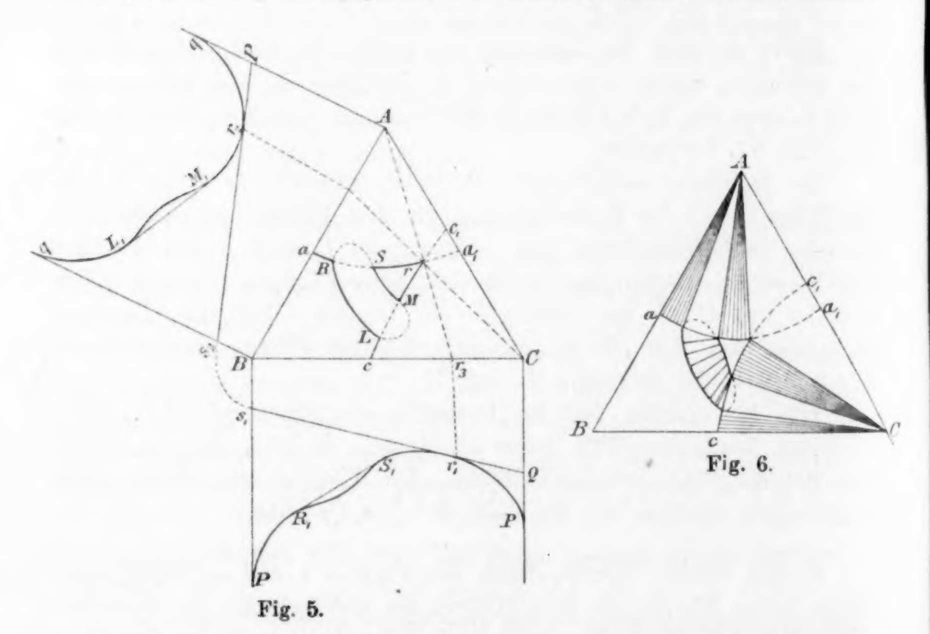


Fig. 5. Fig. 6.

sind. Es treten in dieser Isotherme drei vollständige Gleichgewichte auf, nämlich

1. die zwei festen Phasen A und C mit einer flüssigen Phase,
2. festes A mit zwei flüssigen Phasen,
3. festes C mit zwei flüssigen Phasen.

In den drei vorigen, durch die Figuren 1, 3 und 5 angegebenen Fällen haben wir für die Schnittkurve des P-Kegels mit der Vertikalebene AC nur noch zwei verschiedene Formen angenommen; im allgemeinen kann man jedoch dafür alle Formen nehmen, welche wir in den vorigen Abhandlungen aufgefunden haben und jede dieser mit den möglichen Formen der Schnittkurve des Q-Kegels mit der Vertikalebene AB kombinieren. Auf diese Weise sind noch sehr viele andere Isothermen zu erhalten, welche der Leser jedoch leicht auffinden kann.

In allen bisherigen Fällen haben wir noch angenommen, dass es nur eine einzige Berührungsebene PQ giebt; ich will jetzt noch einige Fälle betrachten, wo mehrere dieser Ebenen möglich sind.

Betrachten wir dazu die Fig. 7. Die Schnittkurve des P-Kegels mit der Vertikalebene BC hat wieder eine Form wie in Fig. 5; die Lage des Punktes Q ist in Figur 7 jedoch so, dass drei Tangenten möglich sind, die in der Figur durch Qx_1, Qy_1 und Qz_1 angegeben sind. Die Projektion der Berührungskurve des P-Kegels ist in der Figur durch aa_1 angegeben; auf ähnliche Weise wie in den vorigen Fällen findet man die drei Projektionen x, y und z der Berührungspunkte der drei verschiedenen Berührungsebenen PQ. Im folgenden werde ich diese Ebenen unterscheiden durch $(PQ)_x$, $(PQ)_y$ und $(PQ)_z$.

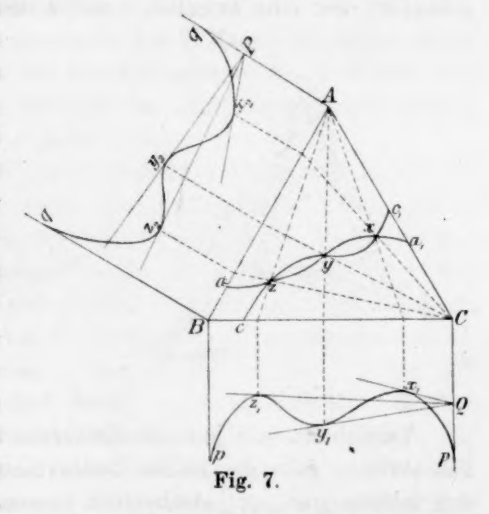


Fig. 7.

Suchen wir jetzt die Schnittkurve des Q-Kegels mit der Vertikalebene AB. Auf ähnliche Weise wie in den vorigen Fällen kann man, da der Durchschnitt der $(PQ)_x$-Ebene mit der Vertikalebene BC bekannt ist (nämlich Qx_1), ihren Durchschnitt mit der Vertikalebene AB finden. Sei Px_2 dieser Durchschnitt und ebenso Py_2 und Pz_2 diejenigen der Berührungsebenen $(PQ)_y$ und $(PQ)_z$.

Die Schnittkurve des Q-Kegels muss also die drei Linien Px_2, Py_2

und Pz_2 berühren und zwar in den Punkten x_2, y_2 und z_2, welche auf ähnliche Weise wie in den vorigen Fällen aus den Punkten x, y und z gefunden werden können.

Man sieht leicht ein, dass es viele Kurven giebt, welche diesen Bedingungen genügen; in Fig. 7 habe ich eine dieser Kurven gezeichnet, ebenso in Fig. 9, wo ich jedoch der Einfachheit wegen die Schnittkurve des P-Kegels mit der Vertikalebene BC weggelassen habe.

Betrachten wir zuerst Fig. 7; die Projektion der Berührungskurve des Q-Kegels ist in der Figur durch die Kurve cc_1 angegeben, welche die Kurve aa_1 in den Punkten x, y und z schneiden muss. Die Projektion der Binodalkurve ist in Fig. 7 nicht aufgenommen, in Fig. 8 ist die Isotherme jedoch vollständig gezeichnet. Dass die Binodalkurve eine Lage haben muss, wie in der Figur angegeben, erhellt aus Fig. 7. Man sieht nämlich leicht aus der Schnittkurve des P-Kegels, dass die Binodalkurve die Kurve aa_1 in zwei Punkten schneiden muss, der eine zwischen a und z, der andere zwischen x und y. Aus der Schnittkurve des Q-Kegels folgt, dass die Binodalkurve die Kurve cc_1 in zwei Punkten schneidet, der eine zwischen c und z und der andere zwischen x und y.

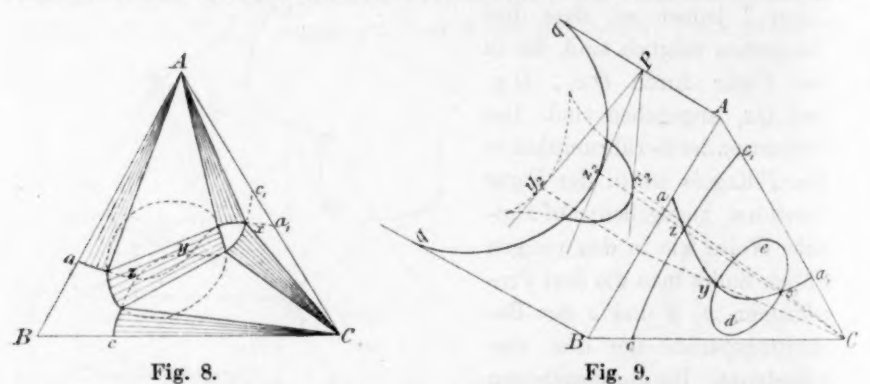


Fig. 8. Fig. 9.

Vergleichen wir jetzt die Isotherme der Fig. 8 mit der der Fig. 6. Die stabilen Teile der beiden Isothermen sind einander ganz gleich; in den labilen giebt es jedoch einen grossen Unterschied. Man sieht nämlich, dass in Fig. 8 drei Lösungen x, y und z in Gleichgewicht mit festem A und C möglich sind. Nur eine dieser Lösungen, nämlich die Lösung x, ist mit festem A und C in stabilem Gleichgewicht; die beiden anderen z und y nicht, da jede dieser beiden Lösungen sich in zwei flüssige Schichten trennt.

Ein Komplex von festem A und C mit der Lösung z wird in eines der folgenden stabilen Gleichgewichte übergehen:

1. zwei flüssige Phasen,
2. zwei flüssige Phasen neben festem A,
3. zwei flüssige Phasen neben festem C,
4. eine flüssige Phase neben festem A,
5. eine flüssige Phase neben festem C,
6. eine flüssige Phase neben festem A und C,
7. eine homogene Lösung.

Welches von diesen Gleichgewichten entstehen wird, ist von dem Mengenverhältnis abhängig, in welchem die drei Phasen im Komplex anwesend sind.

In einer folgenden experimentellen Arbeit werde ich Beispiele von Isothermen dieser Art beibringen.

Nehmen wir jetzt Fig. 9. Die Schnittkurve des P-Kegels mit der Vertikalebene BC ist weggelassen, da für sie dieselbe Gestalt angenommen wurde wie in Fig. 7. In Fig. 9 hat die Schnittkurve des Q-Kegels eine ganz andere Form als in Fig. 7, man sieht jedoch, dass sie der Bedingung genügt, die drei Linien Px_2, Py_2 und Pz_2 in den Punkten x_2, y_2 und z_2 zu berühren.

Die Projektion der Berührungskurve des P-Kegels ist wieder durch aa_1 angegeben; die Projektion der Berührungskurve des Q-Kegels wird aus drei Teilen bestehen, von welchen der eine durch x, der andere durch y und der dritte durch z gehen wird.

Da der Q-Kegel aus drei Teilen besteht, so entsteht die Frage, welche von den Schnittkurven erster, resp. zweiter und dritter Art ist. Um diese Frage zu beantworten, bedenke man, dass, wie in den vorigen Abhandlungen schon bewiesen ist, von den drei Projektionen der Berührungskurven die erster Art dem Punkte C immer am nächsten liegt, die dritter Art von dem Punkte C immer am weitesten entfernt ist. Es muss also durch den Punkt x eine Berührungskurve erster Art gehen, durch y eine zweiter und durch z eine dritter Art. Hieraus folgt, dass von den drei Schnittkurven des Q-Kegels diejenige, auf welcher der Punkt x_2 liegt, eine erster Art ist, diejenige, auf welcher der Punkt y_2 liegt, zweiter Art und die andere qz_2q eine dritter Art. Die Projektion der Berührungskurve dritter Art wird also eine Lage haben, wie sie in der Figur durch czc_1 angegeben ist; die zweiter und erster Art sind durch dye und dxe angegeben.

Von der Berührungskurve aa_1 des P-Kegels kann man ohne weiteres nicht sagen, ob sie erster oder dritter Art ist; ich werde sie nur erster Art nennen. Durch den Punkt x gehen also zwei Berührungskurven erster Art; durch z eine erster und eine dritter, durch y eine

zweiter und eine erster Art. Man sollte meinen, dass dieses letztere, nämlich durch einen Punkt eine Berührungskurve erster und zweiter Art zu bringen, unmöglich wäre. Dies ist jedoch nicht der Fall; findet sich der Punkt y auf einer Berührungskurve zweiter Art, so muss es innerhalb der Spinodalkurve liegen. Es kann jedoch, wie früher bewiesen, eine Berührungskurve erster Art auch innerhalb der Spinodalkurve zu liegen kommen, so dass in y zwei Berührungskurven erster und zweiter Art einander schneiden können.

Betrachten wir die Teile der P- und Q-Kegel, welche in y einander berühren. Der P-Kegel (erster oder dritter Art) ist innerhalb der Spinodalkurve, also auch in y, nach unten konkav; der Q-Kegel zweiter Art ist, wie auch aus einer Schnittkurve ersichtlich, nach unten konvex. In y berühren einander also zwei Kegel, von welchen der eine nach unten konvex, der andere konkav ist.

Es kann jedoch auch der Fall sein, dass beide Kegel, die einander in einem Punkte innerhalb der Spinodalkurve berühren, nach unten konkav sind. Dies ist z. B. der Fall für den Punkt y der Fig. 7; da ist y nämlich der Schnittpunkt von zwei Berührungskurven erster oder dritter Art innerhalb der Spinodalkurve, so dass die P- und Q-Kegel beide konkav sind. Dass die beiden Kegel in einem Berührungspunkt innerhalb der Spinodalkurve auch konvex sein können, ist leicht einzusehen; es ist dies der Fall, wenn sie beide zweiter Art sind. Da für Punkte ausserhalb der Spinodalkurve die Kegel immer konvex sind, werden sie es natürlich auch in ihrem gemeinschaftlichen Berührungspunkt sein.

Berühren sich also zwei Kegel a) in einem Punkte ausserhalb der Spinodalkurve, so sind beide konvex; b) in einem Punkt innerhalb der Spinodalkurve, so sind entweder beide konvex oder beide konkav oder der eine ist konvex und der andere konkav.

Man kann dieses auch mit Hilfe der Formel ableiten, welche Herr Prof. H. A. Lorentz in einer meiner vorigen Abhandlungen mitgeteilt hat[1]). Sie war:

$$\zeta_m' = \frac{a^2}{2r}(rt - s^2)\varphi^2.$$

Wenn ζ_m' positiv ist, so ist der Kegel (in der Nähe des Berührungspunktes) nach unten konvex; ist ζ_m' jedoch negativ, so ist er nach unten konkav.

Denken wir uns jetzt eine Berührungsebene PQ mit dem Berührungspunkt M. Betrachten wir erst den P-Kegel; (der Wert von r ist

[1]) Diese Zeitschr. 22, 525 (1897).

bestimmt durch die Form der Schnittkurve der Potentialfläche mit einer Ebene, welche die Erzeugende MP enthält und senkrecht auf der Ebene PQ steht. Den Wert von r für den Q-Kegel kann man auf ähnliche Weise bestimmen, man muss nur die Erzeugende MP durch MQ ersetzen.

Sei M jetzt ein Punkt ausserhalb der Spinodalkurve, so ist $rt - s^2$ positiv; da die Potentialfläche ausserhalb der Spinodalkurve nach unten konvex-konvex ist, so ist r für die beiden Kegel auch positiv, so dass ζ_m' positiv ist und beide Kegel also konvex sind.

Sei M jetzt ein Punkt innerhalb der Spinodalkurve; $rt - s^2$ ist dann negativ. Da die Potentialfläche jedoch innerhalb der Spinodalkurve konvex-konkav ist, ist es leicht einzusehen, dass der Wert von r für die beiden Kegel positiv oder negativ sein kann, oder für den einen Kegel positiv und für den anderen negativ. Es folgt also, dass in der Nähe des Berührungspunktes beide Kegel konkav oder beide konvex sind, oder der eine konkav und der andere konvex. Kehren wir jetzt zu Fig. 9 zurück; wir haben schon die Projektionen der Berührungskurven erhalten und müssen noch die Projektion der Binodalkurve finden. Mit Hilfe der Schnittkurve des P-Kegels (siehe Fig. 7) sieht man leicht, dass auf der Kurve aa_1 ein Punkt der Binodalkurve zwischen x und y, ein anderer zwischen a und z liegen liegen muss.

Wie wir in den vorigen Abhandlungen gesehen haben, folgt aus der Schnittkurve des Q-Kegels, dass durch den Punkt Q zwei Doppelberührungsebenen gehen, deren Dreiecke ihre kürzeren Seiten einander zuwenden müssen[1]).

In Fig. 10 ist die vollständige Isotherme gezeichnet, die labilen Teile derselben sind punktiert. Man sieht, dass die stabilen Teile der Isothermen der Figuren 10, 8 und 6 miteinander übereinstimmen, die labilen jedoch ganz verschieden sind, so dass man hieraus sieht, wie schwer es im allgemeinen sein wird, die Form der Potentialfläche kennen zu lernen, wenn von einer Isotherme nur allein die stabilen Gleichgewichte bestimmt sind, während doch in den meisten Fällen nu dies allein möglich ist.

In Fig. 11 habe ich die Schnittkurve des P-Kegels mit der Vertikalebene BC wieder nicht gezeichnet, da für sie dieselbe Gestalt angenommen ist wie in Fig. 7. Die Schnittkurve des Q-Kegels mit der Vertikalebene AB ist dieselbe wie in Fig. 9; jedoch liegt ein grosser Unterschied für die Lage der drei Tangenten vor. In Fig. 9 berührt

[1]) Siehe diese Zeitschr. 22, 111. 112 (1897).

die Schnittkurve qq die Tangente Pz_2, in Fig. 11 jedoch die Tangente Px_2. Hieraus kann man auf ähnliche Weise wie für Fig. 9 ableiten, dass jetzt die Kurve qq eine Schnittkurve erster Art sein muss, die, welche die Linie Py_2 berührt, eine zweiter Art, und die, welche Pz_2 berührt, eine Schnittkurve dritter Art. Man sieht also, dass dieselben Schnittkurven, welche in Fig. 9 erster und dritter Art sind, in Fig. 11

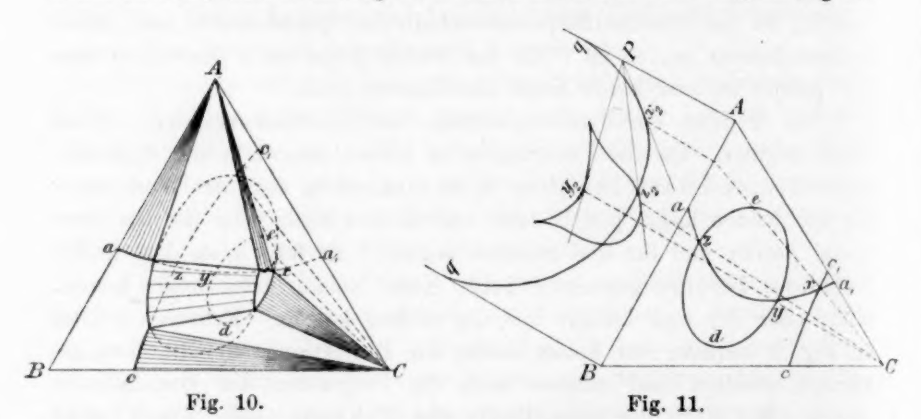


Fig. 10. Fig. 11.

dritter und erster Art geworden sind. Hieraus folgt dann auch, dass die Projektion der Berührungskurve des Q-Kegels in den beiden Figuren eine ganz andere werden muss; in Fig. 11 ist die Projektion der Berührungskurve erster Art durch cc^1, die zweiter Art durch dye und die dritter Art durch dze angegeben.

Wir müssen jetzt noch die Projektion der Binodalkurve bestimmen. Aus der Schnittkurve des P-Kegels folgt wieder, dass auf der Kurve aa_1 zwei konjugierte Punkte der Binodalkurve liegen, der eine zwischen a und z (siehe auch Fig. 12), der andere zwischen x und y. Aus der Schnittkurve des Q Kegels sieht man leicht, dass wieder zwei Doppelberührungsebenen möglich sind und dass in diesem Falle, wie früher gezeigt, die beiden Dreiecke dieser Ebene ihre längeren Seiten einander zuwenden müssen und nicht wie im vorigen Fall ihre kürzeren.

Die vollständige Isotherme, welche wir erhalten, ist in Fig. 12 angegeben; die labilen Teile sind punktiert. Es treten in dieser Isotherme (was die stabilen Gleichgewichte betrifft) vier Dreiecke auf. Das eine stellt das Gleichgewicht zwischen zwei festen Phasen A und C und einer flüssigen Phase x dar; ein anderes Dreieck giebt ein Gleichgewicht an zwischen festem A und zwei flüssigen Phasen; die zwei anderen Dreiecke geben jede ein Gleichgewicht an zwischen festem C und zwei flüssigen Phasen.

In den Isothermen der Figuren 8, 10 und 12 haben wir drei Berührungsebenen PQ, nämlich $(PQ)_x$ $(PQ)_y$ und $(PQ)_z$. Es ist jetzt die Frage, ob immer, wie in den bisherigen Isothermen, nur einer der Berührungspunkte ausserhalb der Binodalkurve liegen kann. Dass dies wirklich auch der Fall ist, lässt sich leicht einsehen. Nehmen wir nämlich zwei Berührungsebenen $(PQ)_x$ und $(PQ)_y$ mit den Berührungspunkten x und y und setzen wir voraus, dass $(PQ)_x$ die niedrigste Lage hat. Es liegt also der Berührungspunkt x unterhalb der Berührungsebene $(PQ)_y$, so dass diese die Potentialfläche schneidet. Da $(PQ)_y$ also die Potentialfläche schneidet, muss der Berührungspunkt y innerhalb der Binodalkurve liegen, so dass es nur eine Berührungsebene PQ giebt, deren Berührungspunkt ausserhalb der Binodalkurve liegt. Hieraus folgt noch, dass dies immer die niedrigste Berührungsebene PQ ist, wie auch aus den Figuren 7, 9 und 11 ersichtlich. Man sieht also, dass von den verschiedenen Lösungen, welche mit festem A und C in Gleichgewicht sein können, nur eine stabile Lösung ist, nämlich die ausserhalb der Binodalkurve; die anderen sind immer labil, da sie innerhalb der Binodalkurve liegen.

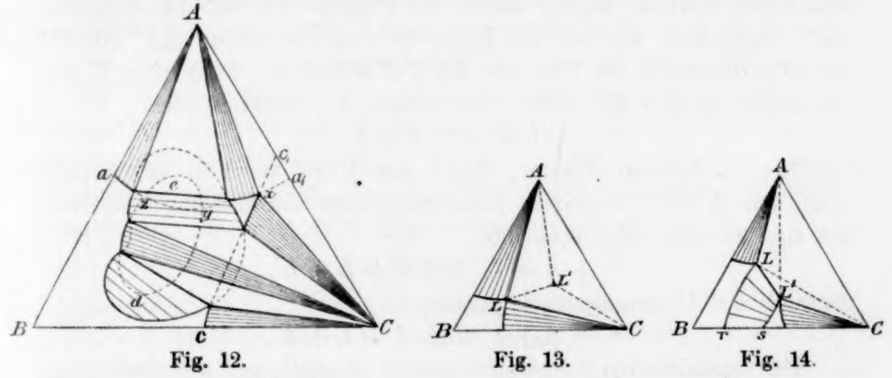


Fig. 12. Fig. 13. Fig. 14.

Es kann auch geschehen, dass eine der Berührungsebenen PQ eine Doppelberührungsebene wird, wie in den Figuren 13 und 14 angegeben. Betrachten wir erst Fig. 14, worin $ALL'C$ diese Ebene und $LrsL'$ die Binodalkurve ist. Ich habe die Binodalkurve in dieser Figur in den Punkten r und s auf der Seite BC enden lassen, da eine solche Isotherme im System: Wasser, $NaCl$ und Bernsteinsäurenitril auftritt.

Wir haben also für diese T und P ein Gleichgewicht zwischen $A + C + L + L'$. Bei einer kleinen Änderung von P verschwindet die Ebene $ACLL'$, wenn T konstant gehalten wird; wird T jedoch auch auf bestimmte Weise geändert, so kann die Ebene $ACLL'$ wieder

hervortreten, wobei die Punkte L und L' jedoch ein wenig verschoben sind.

Die Temperatur, bei der das Gleichgewicht zwischen zwei festen und zwei flüssigen Phasen auftritt, ist also eine Funktion des Druckes; ebenso sind die Zusammensetzungen von L und L' vom Drucke abhängig. Wenn der Druck dem Dampfdruck des Systems gleich ist, kann noch eine neue Phase auftreten, nämlich die Dampfphase, so dass man ein Gleichgewicht zwischen zwei festen, zwei flüssigen Phasen und Dampf hat. Man hat alsdann einen Quintupelpunkt mit bestimmter Temperatur und bestimmtem Druck; erhöht man den Druck, so dass die Dampfphase verschwindet, so wird auch die Temperatur geändert und ebenso die Zusammensetzung der Lösungen L und L'.

Wenn man also bei einem bestimmten Druck arbeitet, z. B. wie gewöhnlich bei Atmosphärendruck, so bestimmt man nicht einen Quintupelpunkt, sondern das Gleichgewicht: $A + C + L + L'$, wobei jedoch die Temperatur und die Zusammensetzungen der Lösungen L und L' nur sehr wenig von denen des Quintupelpunktes verschieden sind.

Man kann sich im allgemeinen bei der Doppelberührungsebene PQ zwei Fälle denken, welche durch die Figuren 13 und 14 angegeben sind. Betrachten wir erst die Figur 14. Da die Linien AL' und CL einander innerhalb des Vierecks $ALL'C$ schneiden, kann $A + L'$ sich umwandeln in $C + L$. Setzen wir voraus, die Reaktion sei

$$C + L \rightleftarrows A + L'$$

wie dies im System: Wasser, $NaCl$ und Nitril der Fall ist, wenn C Nitril und A $NaCl$ bedeutet. Unterhalb dieser Umwandlungstemperatur hat man also die Gleichgewichte:

$$C + A + L \text{ und } C + L + L',$$

oberhalb der Umwandlungstemperatur:

$$C + A + L' \text{ und } A + L + L'.$$

Die verschiedenen Isothermen, welche oberhalb und unterhalb dieser Temperatur auftreten, kann man jetzt auf folgende Weise ableiten.

Die Doppelberührungsebene $ALL'C$ der Fig. 14 kann man sich zusammengesetzt denken aus zwei Dreiecken ACL und CLL' oder aus ACL' und ALL'. Bei einer Temperaturänderung verschwindet die Ebene $ALLC'$ und treten statt dieser die zwei Dreiecke ACL und CLL' oder ACL' und ALL' auf.

Nehmen wir erst den Fall, dass die Ebene $ALL'C$ sich umwandelt in die Dreiecke ALC und $LL'C$. In Fig. 14 grenzen diese Dreiecke mit den Seiten LC aneinander; in Fig. 15 sind sie von einander getrennt. Der Punkt L' von Fig. 14 ist in Fig. 15 nach c geschoben;

Punkt L von Fig. 14 hat sich in die zwei Punkte a und b der Fig. 15 geteilt. Wir haben also die zwei Dreiecke ACa und Cbc oder die Gleichgewichte $A + C + L$ und $C + L + L'$ erhalten, welche nach unserer Voraussetzung unterhalb der Umwandlungstemperatur liegen.

Denken wir uns jetzt die Ebene $ALL'C$ aus den Dreiecken $AL'C$ und ALL' zusammengesetzt; bei Temperaturerhöhung teilt diese Ebene sich in die zwei Dreiecke Aab und ACc der Fig. 16, wo die beiden Punkte b und c durch Teilung des Punktes L' der Fig. 14 entstanden sind.

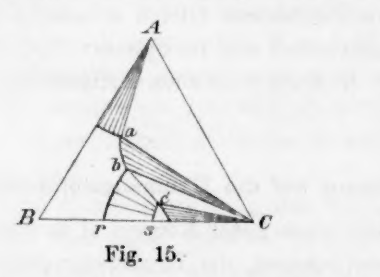


Fig. 15.

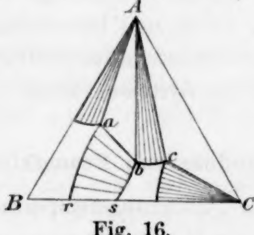


Fig. 16.

Die Figuren 14, 15 und 16 geben also in dieser Reihenfolge die Formen der Isothermen an, welche man erhält, wenn man die Temperatur von unterhalb der Umwandlungstemperatur bis über diese erhöht.

Im System: Wasser, Natriumchlorür und Nitril haben die Isothermen unterhalb 29° eine Form wie Fig. 15; bei $\pm$ 29° wie Fig. 14 und oberhalb 29° wie Fig. 16.

Nehmen wir jetzt den Fall von Fig. 13, in welcher der Punkt L' innerhalb des Dreiecks ACL liegt, und sei die Reaktion:

$$A + C + L \rightleftarrows L',$$

so dass unterhalb der Umwandlungstemperatur nur das Gleichgewicht $A + C + L$, oberhalb dieser die Gleichgewichte $A + C + L'$, $A + L + L'$ und $C + L + L'$ auftreten.

Man sieht aus Fig. 13, dass die Doppelberührungsebene PQ entweder aus dem Dreieck ALC allein, oder aus den drei Dreiecken $AL'C$, ALL' und CLL' besteht.

Bei Temperaturerniedrigung wird die Doppelberührungsebene PQ verschwinden und es bleibt nur das Dreieck ALC, also das Gleichgewicht $A + C + L$ übrig.

Die Isotherme hat also eine Form, wie z. B. in Fig. 2 angegeben, jedoch mit dem Unterschied, dass die Binodalkurve der Fig. 2 in dem labilen Teile der Isotherme liegen muss, da der Punkt r der Fig. 2 mit Punkt L der Fig. 13 übereinstimmt.

Erhöht man die Temperatur über die Umwandlungstemperatur, so teilt sich die Doppelberührungsebene PQ in drei Dreiecke und man erhält, was die stabilen Teile betrifft, eine Isotherme, wie z. B. in Fig. 8 angegeben, und worin die drei Dreiecke die Gleichgewichte $A + C + L$, $A + L + L'$ und $C + L + L'$ kennzeichnen.

Man erhält also, wenn man die Temperatur von unterhalb der Umwandlungstemperatur bis über diese erhöht, erst Isothermen wie in Fig. 2 (nämlich ohne die Binodalkurve), danach weiter wie in Fig. 13 und weiter wie in Fig. 8.

Eine solche Reihenfolge von Isothermen tritt u. a. auf im Systeme von H_2O, Äther und Bernsteinsäurenitril und im System: H_2O, Benzoësäure und Bernsteinsäurenitril. In einer folgenden Abhandlung komme ich auf diese Systeme zurück.

C. Einfluss von Fremdkörpern auf die Übergangstemperatur.

Unter „Übergangstemperatur" eines festen Körpers A in die flüssige Komponente B versteht man, wie bekannt, die Temperatur, bei welcher festes A neben zwei Lösungen auftritt, von welchen die eine viel A und weniger B, die andere viel B und weniger A enthält.

So liegt z. B. die „Übergangstemperatur von Phenol in Wasser[1]), oder, wie man es auch wohl nennt, der „Schmelzpunkt" von Phenol in Wasser bei 2°. Es fragt sich jetzt, was der Einfluss einer dritten Komponente auf diese Übergangstemperatur sein wird, d. h. ob der Zusatz einer dritten Komponente die Übergangstemperatur erhöhen oder erniedrigen wird.

Wie bekannt, wird der Schmelzpunkt eines Körpers durch Zusatz einer zweiten Komponente erniedrigt; anders ist es jedoch mit der Übergangstemperatur; diese kann, wie wir im folgenden sehen werden, sowohl erhöht wie erniedrigt werden.

Bei der Temperatur des Übergangs der festen Komponente A in die flüssige B hat man das Gleichgewicht

$$A + L_a + L_b,$$

worin L_a die flüssige Schicht angiebt, welche am meisten von der Komponente A enthält; L_b diejenige, welche von dieser Komponente am wenigsten enthält. Man sollte L_a also auch die konzentrierte, L_b die verdünnte Lösung nennen können.

Bei Hinzufügung einer dritten Komponente C kann man im allgemeinen zwei Fälle unterscheiden:

---

[1]) Alexejeff, Ann. der Physik und Chemie **28**, 305.

1. Die Komponente C ist in der Schicht L_b, also in der verdünnten Schicht mehr löslich als in der konzentrierten.

2. Die Komponente C ist in der Schicht L_a, also in der konzentrierten Schicht mehr löslich als in der verdünnten.

Die Löslichkeit der Komponente C kann auf verschiedene Weisen angegeben werden. Man kann sie z. B. angeben durch die Anzahl Mole C auf 100 Mole $(A + B + C)$.

Hier soll jedoch für die Löslichkeit der Komponente C das folgende gelten. Ich lasse den Gehalt an der Komponente A (also der Komponente, welche als feste Phase auftritt) ausser Betrachtung und nehme nur die beiden Komponenten B und C.

Die Löslichkeit von C kann man dann durch die Anzahl Moleküle C angeben, welche auf 100 Mol $(B + C)$ in der Lösung auftreten, oder auch durch die Anzahl Moleküle C, welche auf 100 Mol B der Lösung anwesend sind.

Ist die Komponente C in der Schicht L_b, also mehr löslich als in L_a, so will dies sagen, dass auf je 100 Mol $(B + C)$ in der Schicht L_b mehr Mol C auftreten als auf 100 Mol $(B + C)$ in der Schicht L_a.

Betrachten wir erst das Gleichgewicht zwischen den Komponenten A und B allein und setzen wir voraus, dass die Reaktion im Übergangspunkte: $A + L_b \rightleftarrows L_a$ ist.

Unterhalb der Übergangstemperatur haben wir also das Gleichgewicht $A + L_b$; oberhalb dieser die Gleichgewichte $A + L_a$ und $L_a + L_b$.

In Figur 17 ist die Potentialkurve pp gezeichnet, welche, da zwei flüssige Schichten auftreten können, über eine gewisse Strecke nach unten konkav ist. Bei der Übergangstemperatur liegt der Punkt P in P_2 dem Schnittpunkte der Doppeltangente mit der Linie Ap. Bei Temperaturen oberhalb der Umwandlungstemperatur liegt P oberhalb

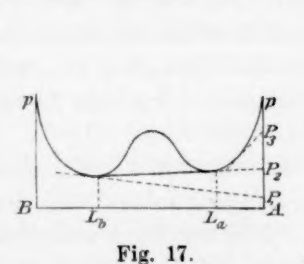


Fig. 17.

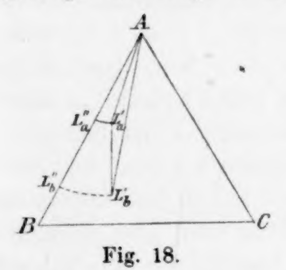


Fig. 18.

P_2, z. B. in P_3; es ist jetzt die Tangente dritter Art, welche die stabile Lösung angiebt, welche mit festem A in Gleichgewicht sein kann; unterhalb der Umwandlungstemperatur, wenn P unterhalb P_2 z. B. in P_1

liegt, ist es jedoch die Tangente erster Art, welche die stabile Lösung angiebt.

Nehmen wir jetzt den ersten Fall, nämlich dass die Komponente C in der verdünnten Schicht mehr löslich ist als in der konzentrierten.

Denken wir uns bei einer bestimmten T das Gleichgewicht:

$$A + L_a' + L_b',$$

worin die beiden Schichten L' und L_b' jetzt auch etwas von der Komponente C enthalten. Die beiden Lösungen L_a' und L_b' sind in Figur 18 gezeichnet.

Wie aus folgenden Betrachtungen folgt, müssen die beiden Punkte L_a' und L_b' in Hinsicht aufeinander eine Lage haben, wie in der Figur angegeben.

Ziehen wir nämlich aus A eine Gerade, z. B. die Gerade AL_b. Man sieht leicht, dass für alle Phasen, welche durch die Punkte dieser Geraden angegeben werden, das Verhältnis der Komponenten B und C dasselbe ist, also auch die Anzahl Moleküle C auf 100 Mol $(B + C)$ oder auf 100 Mol B. Die Löslichkeit der Komponente C ist also dieselbe für alle Phasen, welche durch die Punkte einer durch A gezogenen Linie angegeben werden. Wird die Löslichkeit von C grösser, so dreht die Gerade sich mehr nach der Seite AC des Dreiecks; wird sie kleiner, so dreht sie mehr nach der Seite AB. Da in unserem Fall die Komponente C in der Schicht L_b' mehr löslich ist als in der Schicht L_a', muss die Linie AL_a' zwischen AL_b' und AB liegen, wie es auch in Figur 18 gezeichnet ist.

Ebenso sieht man leicht, dass die Linie CL_b' zwischen CL_a' und CB liegen muss, da die Schicht L_b' weniger Mol A auf 100 Mol $(A + B)$ enthält als die Schicht L_a'.

Die beiden Punkte L_a' und L_b' müssen also die Lage haben, wie in Figur 18 angegeben.

Das Dreieck $AL_a'L_b'$, das die drei koëxistierenden Phasen angiebt, liegt in einer Doppelberührungsebene, welche durch den Punkt P geht und die Potentialfläche in den zwei konjugierten Punkten L_a' und L_b' der Binodalkurve berührt.

Nehmen wir jetzt an, dass nur sehr wenig von der Komponente C anwesend ist, so liegt das Dreieck $AL_a'L_b'$ ganz in der Nähe der Seite AB. Man kann jetzt, wenn man den Berührungskegel weiter verfolgt, sowohl aus L_a' wie aus L_b' auf die Seite AB des Dreiecks kommen, nämlich in den Punkten L_a'' und L_b''. Da die Linie CL_a' zwischen CL_b' und CA liegt und der Punkt L_a' ganz in der Nähe von AB, wird L_a'' zwischen A und L_b'' liegen.

Da das Dreieck $AL_a'L_b'$ zwischen den stabilen Teilen der Kegel liegen muss, wird die Kurve $L_a''L_a'$ stabile Teile angeben und die Kurve $L_b''L_b'$ labile. Es folgt also, dass das Gleichgewicht von A mit L_a'' stabil, das mit L_b'' jedoch labil ist, so dass die Temperatur der Isotherme aus Fig. 18 oberhalb der Umwandlungstemperatur liegt.

Wir finden somit:

„Die Übergangstemperatur eines Körpers A in der flüssigen Komponente B wird durch Hinzufügung einer dritten Komponente C erhöht, wenn diese in der verdünnten Lösung löslicher ist, als in der konzentrierten."

Experimentell habe ich dieses u. a. im System Wasser, Bernsteinsäurenitril und $NaCl$ gefunden. Die Übergangstemperatur von Bernsteinsäurenitril im Wasser ist $\pm 18.5^0$; Hinzufügung von $NaCl$ erhöht diese, da $NaCl$ in der verdünnten Schicht löslicher ist als die der konzentrierten, wie aus folgender Tabelle ersichtlich.

Mol $NaCl$ auf 100 Mol H_2O.

	Konzentrierte Lösung	Verdünnte Lösung
18·5° Übergangs-Temp.	0	0
23°	0·6	5·5
29°	1·47	11·4

Bei der letzteren Temperatur 29° tritt das $NaCl$ auch als feste Phase auf und man erhält also ein Gleichgewicht zwischen zwei flüssigen und zwei festen Phasen (siehe Figur 13 und Seite 318). Durch genügenden Zusatz von $NaCl$ wird also die Übergangstemperatur von Nitril in Wasser von 18·5° bis 29° erhöht.

Erhöhung dieser Umwandlungstemperatur tritt u. a. auch auf, wenn man statt $NaCl$ $(NH_4)Cl$ hinzufügt.

Nehmen wir jetzt den zweiten Fall, dass die neue Komponente C in der konzentrierten Schicht löslicher ist als in der verdünnten.

Betrachten wir dazu Figur 19. Auf ähnliche Weise wie für Figur 18 kann man hier ableiten, dass die Punkte L_a' und L_b' eine gegenseitige Lage haben müssen, wie in der Figur angegeben, da jetzt die Komponente C in L_a' löslicher ist als in L_b'. Es geht jetzt wieder von L_a' und L_b' eine Berührungskurve $L_a'L_a''$ und $L_b'L_b''$ aus. Durch eine ähnliche Betrachtung wie für Figur 18 findet man hier, dass die Kurve $L_b''L_b'$ die stabilen Phasen angiebt, und dass A also nur mit L_b'' und nicht mit L_a'' in stabilem Gleichgewicht sein kann.

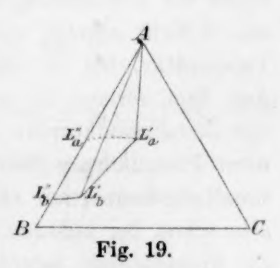


Fig. 19.

Es folgt also, dass die Temperatur dieser Isotherme niedriger ist als die Übergangstemperatur, so dass sich ergiebt:

„Die Übergangstemperatur eines Körpers *A* in der flüssigen Komponente *B* wird durch Hinzufügung einer dritten Komponente *C* erniedrigt, wenn diese in der konzentrierten Lösung löslicher ist als in der verdünnten.“

So liegt die Übergangstemperatur von Nitril in Wasser bei 18·5°; Hinzufügung von Äther erniedrigt sie, da Äther in der konzentrierten Schicht löslicher ist als in der verdünnten, wie aus folgender Tabelle ersichtlich.

Mol Äther auf 100 Mol H_2O.

	Konzentrierte Lösung	Verdünnte Lösung
18·5° Übergangs-Temp.	0	0
10—11°	18·2	0·9
1— 2°	58·7	3·2

Die Übergangstemperatur von Nitril in Äther liegt bei + 33° und wird durch Zusatz von Wasser erniedrigt. Aus folgender Tabelle sieht man, dass Wasser in der konzentrierten Schicht löslicher ist als im anderen.

Mol Wasser auf 100 Mol Äther.

	Konzentrierte Schicht	Verdünnte Schicht
33° Übergangs-Temp.	0	0
20—21°	42·6	2·2
10—11°	90·7	5·2
1— 2°	170·1	8·5

Ähnliche Erscheinungen treten auch noch in anderen Systemen auf; so wird z. B. die Übergangstemperatur von Nitril in Wasser auch durch Zusatz von Thymol oder Benzoësäure erniedrigt.

Ebenso wird die Umwandlungstemperatur von Benzoësäure in Wasser durch Zusatz von Nitril oder Aceton erniedrigt.

In einer experimentellen Arbeit komme ich auf diese Systeme zurück.

Bei dem Umkrystallisieren verschiedener organischer Körper tritt öfters die Erscheinung auf, dass der gelöste Körper sich als eine flüssige Schicht absetzt, welche erst bei weiterer Abkühlung fest wird. Die Temperatur, bei der dies geschieht, ist die Umwandlungstemperatur. Aus dem vorigen ist ersichtlich, dass diese Temperatur abhängig ist von den Fremdkörpern, welche noch in der Lösung enthalten sind. Sind diese Fremdkörper löslicher in dem Lösungsmittel, so wird die Umwandlungstemperatur erhöht und wird die zweite flüssige Schicht sich also schon bei höherer Temperatur in feste Substanz umwandeln. Sind die Fremdkörper jedoch löslicher in der zweiten flüssigen Schicht, so wird diese noch bei niedriger Temperatur flüssig bleiben und muss man weiter abkühlen, um die feste Substanz zu erhalten.

Als einen besonderen Fall der Umwandlungstemperatur kann man die kryohydratische Temperatur betrachten, wenn zwei flüssige Schichten dabei sind.

Nehmen wir z. B. Wasser und Äther, so wird bei $-3{\cdot}8^0$ Eis auskrystallisiert und man hat das Gleichgewicht: Eis $+ L_W + L_e$, worin L_W die wässerige und L_e die ätherische Schicht ist. Da hier Eis der feste Komponent ist, so muss man L_W als die konzentrierte Schicht betrachten. Fügt man jetzt eine dritte Komponente hinzu, so wird die kryohydratische Temperatur geändert. Ist diese löslicher in der wässerigen Schicht, so wird sie erniedrigt, wie es z. B. der Fall ist bei Hinzufügung von Nitril; ist die dritte Komponente jedoch löslicher in der ätherischen Schicht, so wird die kryohydratische Temperatur erhöht und tritt das Eis also schon bei höherer Temperatur auf.

Betrachten wir noch einmal das Gleichgewicht $A + L_1 + L_2$ zwischen den drei Komponenten A, B und C; also das Gleichgewicht zwischen der festen Komponente A und den beiden flüssigen Schichten L_1 und L_2

Sei die Zusammensetzung der Lösung L_1

x_1 Mol A, 1 Mol B und y_1 Mol C

und diejenige der Lösung L_2

x_2 Mol A, 1 Mol B und y_2 Mol C

und nennen wir ζ_1 und ζ_2 die thermodynamischen Potentiale dieser Mengen. Sei weiter ζ das thermodynamische Potential von 1 Mol A, so ist das Potential des ganzen Komplexes:

$$n\zeta + n_1\zeta_1 + n_2\zeta_2,$$

wenn wir annehmen, dass von den verschiedenen Phasen A, L_1 und L_2 n-, n_1- und n_2-mal die Mengen anwesend sind, deren Potentiale wir ζ, ζ_1 und ζ_2 genannt haben.

Da das thermodynamische Potential ein Minimum sein muss, so muss für alle möglichen Variationen dn, dn_1 u. s. w.

$$\zeta dn + \zeta_1 dn_1 + \zeta_2 dn_2 + n_1\left(\frac{\partial\zeta}{\partial x}\right)_1 \partial x_1 + n_1\left(\frac{\partial\zeta}{\partial y}\right)_1 dy_1 + $$
$$+ n_2\left(\frac{\partial\zeta}{\partial x}\right)_2 dx_2 + n_2\left(\frac{\partial\zeta}{\partial y}\right)_2 dy_2 = 0$$

sein. Diese Variationen sind nun aber den Bedingungen

$$d(n + n_1x_1 + n_2x_2) = 0$$
$$d(n_1 + n_2) = 0$$
$$d(n_1y_1 + n_2y_2) = 0$$

unterworfen, welche ausdrücken, dass die Gesamtmenge jeder Komponenten konstant bleibt.

Aus den vier vorigen Gleichungen kann man jetzt sehr einfach die Gleichgewichtsbedingungen erhalten. Man findet durch Elimination dn_1 u. s. w.

$$\zeta_1 - \zeta_2 = (x_1 - x_2)\zeta + (y_1 - y_2)\left(\frac{\partial \zeta}{\partial y}\right)_1$$

$$\zeta = \left(\frac{\partial \zeta}{\partial x}\right)_1 \qquad \zeta = \left(\frac{\partial \zeta}{\partial x}\right)_2 \qquad \left(\frac{\partial \zeta}{\partial y}\right)_1 = \left(\frac{\partial \zeta}{\partial y}\right)_2,$$

also vier Gleichungen zwischen x_1, y_1, x_2, y_2, P und T, so dass für jedes bestimmte P und T auch x_1, y_1, x_2 und y_2, also die Zusammensetzung jeder Schicht bestimmt ist.

Halten wir jetzt P konstant, so sind vier der anderen Grössen Funktionen der fünften.

Differentiieren wir die vier vorigen Gleichungen nach T, x_1, y_1, x_2 und y_2, so erhalten wir die folgenden Beziehungen zwischen den gleichzeitigen Änderungen der verschiedenen Grössen.

$$r_1\,dx_1 + s_1\,dy_1 = \left(\frac{\partial \eta_1}{\partial x_1} - \eta\right) dT,$$

$$r_2\,dx_2 + s_2\,dy_2 = \left(\frac{\partial \eta_2}{\partial x_2} - \eta\right) dT,$$

$$s_1\,dx_1 + t_1\,dy_1 - s_2\,dx_2 - t_2\,dy_2 = \left(\frac{\partial \eta_1}{\partial y_1} - \frac{\partial \eta_2}{\partial y_2}\right) dT,$$

$$(y_1 - y_2)(s_1\,dx_1 + t_1\,dy_1) = \left[(y_1 - y_2)\frac{\partial \eta_1}{\partial y_1} + (x_1 - x_2)\eta + \eta_2 - \eta_1\right] dT,$$

worin η, η_1 und η_2 die Entropien der Mengen bedeuten, deren Potentiale ζ, ζ_1 und ζ_2 sind, und

$$r_1 = \left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2}\right)_1 \qquad s_1 = \left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x \partial y}\right)_1 \qquad t_1 = \left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial y^2}\right)_1$$

$$r_2 = \left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2}\right)_2 \qquad s_2 = \left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x \partial y}\right)_2 \qquad t_2 = \left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial y^2}\right)_2$$

Aus den vorigen Gleichungen können wir erhalten

$$\frac{dT}{dy_1} = \frac{(y_1 - y_2)(r_1 t_1 - s_1^2)}{r_1\left[\eta_2 - \eta_1 + (x_1 - x_2)\eta + (y_1 - y_2)\frac{\partial \eta_1}{\partial y_1}\right] + s_1 (y_1 - y_2)\left(\eta - \frac{\partial \eta_1}{\partial x_1}\right)} \qquad (1)$$

Mit Hilfe dieser Gleichung kann man, wie wir in einer folgenden Abhandlung sehen werden, das Auftreten von Maximal- und Minimalwerten der Temperatur diskutieren.

Aus der vorigen Gleichung kann man auch noch ableiten, dass die Übergangstemperatur durch Zusatz von Fremdkörpern sowohl erhöht wie erniedrigt werden kann. Die folgende Ableitung danke ich Herrn H. A. Lorentz, welcher mir erlaubte, sie hier mitzuteilen.

Für die Werte der Entropie und des thermodynamischen Potentials eines flüssigen Gemisches lässt sich in bekannter Weise ein Ausdruck gewinnen, wenn man von der Entropie eines Gasgemisches ausgeht.

Zunächst ist die Entropie einer Menge m eines idealen Gases bei der Temperatur T und Volumen v

$$m\int_{T_0}^{T}\frac{\gamma dT}{T}+mR\log\frac{v}{m},$$

wenn γ die spezifische Wärme bei konstantem Volumen ist, und wenn wir die Entropie bei der Temperatur T_0 und dem spezifischen Volumen 1 gleich Null setzen.

Setzen wir zur Abkürzung $\int_{T_0}^{T}\frac{\gamma dT}{T}=\Omega$, so folgt

$$m\Omega+mR\log\frac{v}{m}.$$

Betrachtet man eine Mischung verschiedener Gase von den Mengen m_1, m_2 u. s. w. in dem Volumen v, so ist die Entropie:

$$\eta=\Sigma m\Omega+\Sigma mR\log\frac{v}{m}.$$

Wenn man die Energie bei einer Temperatur T_0 gleich Null setzt, so ist sie bei der Temperatur T

$$\varepsilon=\Sigma m\int_{T_0}^{T}\gamma dT.$$

Man erhält also für die freie Energie

$$\psi=\Sigma m\int_{T_0}^{T}\gamma dT-T\left\{\Sigma m\Omega+\Sigma mR\log\frac{v}{m}\right\},$$

oder

$$\psi=\Sigma m\left[\int_{T_0}^{T}\gamma dT-T\int_{T_0}^{T}\frac{\gamma dT}{T}\right]-T\Sigma mR\log\frac{v}{m},$$

oder

$$\psi=\Sigma m\omega-T\Sigma mR\log\frac{v}{m},$$

wenn wir zur Abkürzung $\int_{T_0}^{T}\gamma dT-T\int_{T_0}^{T}\frac{\gamma dT}{T}=\omega$ setzen. Um jetzt das

thermodynamische Potential zu erhalten, müssen wir $\psi + pv$ bilden. Da $pv = T(m_1 R_1 + m_2 R_2 + \cdots) = T\Sigma m R$, so erhalten wir:

$$\zeta = \Sigma m\omega + T\Sigma m R\left(1 - \log\frac{v}{m}\right).$$

Es ist aber $$v = \frac{T\Sigma m R}{p},$$

und also: $$\zeta = \Sigma m\omega + T\Sigma\left\{m R\left(1 + \log\frac{mp}{T\Sigma m R}\right)\right\}. \qquad (2)$$

Denken wir uns jetzt, dass die Mengen m_1, m_2 u. s. w. in einer homogenen flüssigen Phase auftreten und dass wir diese Phase durch eine isotherme Ausdehnung (wobei auch labile Zustände durchlaufen werden können) in eine Dampfphase mit dem sehr kleinen Druck p_0 umwandeln, ohne dass dabei eine Trennung in zwei Phasen auftritt.

Während dieser Umwandlung, die sich in ganz bestimmter Weise vollzieht, ist fortwährend:

$$\frac{\partial\zeta}{\partial p} = v,$$

und wir haben also für das thermodynamische Potential der betrachteten flüssigen Phase:

$$\zeta = \zeta_{p=p_0} + \int_{p_0}^{p} v\,dp,$$

wobei über den Weg integriert werden muss, auf welchem die Umwandlung der Flüssigkeit in Dampf stattgefunden hat. Wäre auf diesem Wege fortwährend das Boylesche Gesetz gültig, so hätte man

$$v = \frac{T}{p}\Sigma m R.$$

In Wirklichkeit wird man aber setzen dürfen:

$$v = \frac{T}{p}\Sigma m R + w,$$

wobei w eine von T und p abhängige und immer endliche Grösse ist.

Wir erhalten also:

$$\zeta = \zeta_{p=p_0} + T\log\left(\frac{p}{p_0}\right)\Sigma m R + \int_{p_0}^{p} w\,dp.$$

Substituieren wir in diese Gleichung für $\zeta_{p=p_0}$ den Wert, den man aus (2) durch die Substitution $p = p_0$ erhält, so ergiebt sich, wenn schliesslich $p_0 = 0$ gesetzt wird:

$$\zeta = \Sigma m\omega + T\Sigma\left\{m R\left[1 + \log\frac{mp}{T\Sigma m R}\right]\right\} + \int_0^p w\,dp. \qquad (3)$$

Es ist bei dieser Formel im Auge zu behalten, dass die Summenzeichen sich auf die verschiedenen Komponenten des Gemisches beziehen, dass also z. B. $\Sigma m \omega = m_1 \omega_1 + m_2 \omega_2 + \cdots$ und $\Sigma m R = m_1 R_1 + m_2 R_2 + \cdots$ ist. Berücksichtigt man dieses, so findet man leicht:

$$\frac{\partial \zeta}{\partial m_1} = \omega_1 + T R_1 \left\{1 + \log m_1 - \log \Sigma m R + \log \frac{p}{T}\right\} + \int_0^p \frac{\partial w}{\partial m_1} dp \quad (4)$$

$$\frac{\partial \zeta}{\partial m_2} = \omega_2 + T R_2 \left\{1 + \log m_2 - \log \Sigma m R + \log \frac{p}{T}\right\} + \int_0^p \frac{\partial w}{\partial m_2} dp \quad (5)$$

$$\frac{\partial^2 \zeta}{\partial m_1^2} = T R_1 \left\{\frac{1}{m_1} - \frac{R_1}{\Sigma m R}\right\} + \int_0^p \frac{\partial^2 w}{\partial m_1^2} dp \quad (6)$$

$$\frac{\partial^2 \zeta}{\partial m_2^2} = T R_2 \left\{\frac{1}{m_2} - \frac{R_2}{\Sigma m R}\right\} + \int_0^p \frac{\partial^2 w}{\partial m_2^2} dp \quad (7)$$

$$\frac{\partial^2 \zeta}{\partial m_1 \partial m_2} = -T \frac{R_1 R_2}{\Sigma m R} + \int_0^p \frac{\partial^2 w}{\partial m_1 \partial m_2} dp \quad (8)$$

$$\eta = -\frac{\partial \zeta}{\partial T} = -\Sigma m \frac{d\omega}{dT} - \Sigma \left\{m R \log \frac{mp}{T \Sigma m R}\right\} - \int_0^p \frac{\partial w}{\partial T} dp \quad (9)$$

$$\frac{\partial \eta}{\partial m_1} = -\frac{d\omega_1}{dT} - R_1 \left\{\log m_1 + \log \frac{p}{T} - \log \Sigma m R\right\} - \int_0^p \frac{\partial^2 w}{\partial T \partial m_1} dp \quad (10)$$

$$\frac{\partial \eta}{\partial m_2} = -\frac{d\omega_2}{dT} - R_2 \left\{\log m_2 + \log \frac{p}{T} - \log \Sigma m R\right\} - \int_0^p \frac{\partial^2 w}{\partial T \partial m_2} dp. \quad (11)$$

Betrachten wir jetzt die Formel (1)

$$\frac{dT}{dy_1} = \\ = \frac{(y_1 - y_2)(r_1 t_1 - s_1^2)}{r_1 \left[\eta_2 - \eta_1 + (x_1 - x_2)\eta + (y_1 - y_2)\frac{\partial \eta_1}{\partial y_1}\right] + s_1 (y_1 - y_2)\left(\eta - \frac{\partial \eta_1}{\partial x_1}\right)},$$

welche wir für das Gleichgewicht zwischen festem A und den zwei Schichten mit den Zusammensetzungen:

1 Mol B, x_1 Mol A und y_1 Mol C

und 1 Mol B, x_2 Mol A und y_2 Mol C

gefunden haben.

Nennen wir die Molekulargewichte von A, B und C resp. K_a, K_b und K_c, so kann man für die erste flüssige Phase setzen:

$$m_1 = K_a x_1 \qquad m_2 = K_c y_1 \qquad \text{und } m_3 = K_b,$$

so dass wir erhalten:

$$\frac{\partial \zeta_1}{\partial x_1} = K_a \frac{\partial \zeta_1}{\partial m_1}, \quad \frac{\partial \zeta_1}{\partial y_1} = K_c \frac{\partial \zeta_1}{\partial m_2},$$

$$r_1 = K_a^2 \frac{\partial^2 \zeta_1}{\partial m_1^2}, \quad s_1 = K_a K_c \frac{\partial^2 \zeta_1}{\partial m_1 \partial m_2}, \quad t_1 = K_c^2 \frac{\partial^2 \zeta_1}{\partial m_2^2}.$$

Zugleich mit y_1 nähert auch m_2 sich der Null, so dass nach (7) $t_1 = K_c \frac{\partial^2 \zeta_1}{\partial m_2^2}$ für den unendlich kleinen Wert von y_1 unendlich gross wird, während r_1 und s_1 endlich bleiben.

Zugleich mit y_1 nähert sich auch y_2 der Null, so dass wir statt: $(y_1 - y_2)(r_1 t_1 - s_1^2)$ setzen können:

$$(y_1 - y_2) \, r_1 t_1.$$

Betrachten wir jetzt den Nenner der Formel (1).

Aus dem Wert der Entropie (9) sieht man, dass, wenn eines der m immer kleiner wird, die Entropie sich dem Wert nähert, welche sie hat, wenn diese Komponente nicht dabei ist[1]). Es nähern sich aber η_1 und η_2 den Entropien der Phasen

1 Mol B und x_1 Mol A
und 1 Mol B und x_2 Mol A,

welche mit festem A in Gleichgewicht sein können, wenn die Komponente C nicht anwesend ist. Es nähern sich aber $\eta_2 - \eta_1$ und $(x_1 - x_2)\,\eta$ einem bestimmten endlichen Wert, so dass wir bei

$$\eta_2 - \eta_1 + (x_1 - x_2)\,\eta$$

alles weglassen dürfen, was sich der Null nähert. Da sich $y_1 - y_2$ der Null nähert, so hat man in $\frac{\partial \eta}{\partial y_1}$ nur allein die Glieder zu betrachten, welche unendlich gross werden.

Nun ist $\frac{\partial \eta_1}{\partial y_1} = K_c \frac{\partial \eta_1}{\partial m_2}$ und nach (11) wird in $\frac{\partial \eta_1}{\partial m_2}$ das Glied $-R_c \log m_2$ unendlich gross, wenn m_2 sich der Null nähert, so dass wir in $\frac{\partial \eta_1}{\partial y_1}$ nur das Glied $-R_c K_c \log m_2$ oder $-R_c K_c \log K_c y_1$ zu betrachten haben.

Man kann also $(y_1 - y_2) \frac{\partial \eta_1}{\partial y_1}$ durch $-(y_1 - y_2)\, R_c K_c \log K_c y_1$ oder $-\left(1 - \frac{y_2}{y_1}\right) R_c K_c\, y_1 \log y_1 - (y_1 - y_2)\, R_c K_c \log K_c$ ersetzen,

---

[1]) Man hat zwar in (9) das Glied $m \log m$; dies nähert sich jedoch der Null, da m^m für ein unendlich kleines m sich dem Wert Eins nähert.

welcher Ausdruck sich der Null nähert, wenn wir annehmen, dass $\frac{y_2}{y_1}$ sich einer bestimmten endlichen Grenze nähert. Wir können das Glied $(y_1 - y_2)\frac{\partial \eta_1}{\partial y_1}$ also weglassen.

Ebenso nähert $s_1\ (y_1 - y_2)\ \left(\eta - \frac{\partial \eta_1}{\partial x_1}\right)$ sich der Null. Es bleiben nämlich s_1 und $\frac{\partial \eta_1}{\partial x_1}$ nach (8) und (10) endlich; dasselbe ist der Fall mit η, während $y_1 - y_2$ sich der Null nähert.

Wir können also für (1) setzen:

$$\frac{dT}{dy_1} = \frac{(y_1 - y_2)\, r_1\, t_1}{r_1\left[\eta_2 - \eta_1 + (x_1 - x_2)\,\eta\right]} = \frac{(y_1 - y_2)\, t_1}{\eta_2 - \eta_1 + (x_1 - x_2)\,\eta}.$$

Nun ist $t_1 = K_c^2\, \frac{\partial^2 \zeta_1}{\partial m_2^2}$. Für $\frac{\partial^2 \zeta_1}{\partial m_2^2}$ haben wir aus (7) nur allein das Glied $TR_2\, \frac{1}{m_2}$ zu nehmen, das unendlich gross wird, so dass

$$t_1 = K_c^2 \times TR_2\, \frac{1}{m_2} = TR_c K_c \cdot \frac{1}{y_1}$$

und wir erhalten:

$$\frac{dT}{dy_1} = \frac{TR_c K_c \left(1 - \frac{y_2}{y_1}\right)}{\eta_2 - \eta_1 + (x_1 - x_2)\,\eta}.$$

Hierin ist η die Entropie von 1 Mol der festen Komponente A.

η_1 die Entropie der Lösung 1 Mol $B + x_1$ Mol A.

η_2 die Entropie der Lösung 1 Mol $B + x_2$ Mol A.

Denken wir uns jetzt bei konstanter Temperatur die Reaktion:

$$L_1 + (x_2 - x_1) \text{ Mol } A = L_2,$$

so dass L_2 die konzentrierte und L_1 die verdünnte Schicht ist. Sei Q die Wärmemenge, welche für diese Reaktion nötig ist, so folgt:

$$Q = \left[\eta_2 - \eta_1 - (x_2 - x_1)\,\eta\right] T,$$

so dass wir erhalten: $$\frac{dT}{dy_1} = \frac{T^2 R_c K_c}{Q}\left(1 - \frac{y_2}{y_1}\right). \qquad (12)$$

Der Faktor $\frac{T^2 R_c K_c}{Q}$ ist positiv, so dass $\frac{dT}{dy_1} > 0$, wenn $y_1 > y_2$ und $\frac{dT}{dy_1} < 0$, wenn $y_2 > y_1$. Wir finden also:

„Die Umwandlungstemperatur wird durch Zusatz einer dritten Komponente erhöht oder erniedrigt, je nachdem diese sich mehr in der verdünnten oder mehr in der konzentrierten Schicht löst.“

Da $R_c K_c$ unabhängig ist von der Art der dritten Komponente, so werden alle Körper, deren Verteilungskoëffizient $\frac{y_2}{y_1}$ für die beiden Schichten derselbe ist, bei gleicher Molekülzahl in den flüssigen Phasen auch dieselbe Temperaturerhöhung oder -erniedrigung hervorrufen.

Leiden, Anorg.-chem. Laboratorium der Universität, Dezember 1897.

Verallgemeinerung der in vorstehender Abhandlung mitgeteilten Betrachtung über den Einfluss von Fremdkörpern auf die Uebergangstemperatur.

Von

H. A. Lorentz.

§ 1. Wir betrachten das Gleichgewicht zwischen einer beliebigen Anzahl fester Phasen A_1, A_2,... und zwei flüssigen Phasen L und L'. Der Druck soll dabei einen bestimmten konstanten Wert p haben. Enthalten dann zunächst L und L' neben den Komponenten A_1, A_2,... nur noch eine Komponente B, so wird das Gleichgewicht bei einer bestimmten Temperatur, der „Übergangstemperatur", stattfinden. Wir wollen nun untersuchen, wie sich diese ändert, wenn den flüssigen Schichten eine kleine Menge einer neuen Komponente C hinzugesetzt wird.

§ 2. Um die Aufgabe zu lösen, gehen wir von den Gleichgewichtsbedingungen aus, welche gelten, wenn L und L' den Stoff C in beliebiger Menge enthalten.

Wir bezeichnen die thermodynamischen Potentiale für die festen Phasen A_1, A_2,... pro Molekül mit ζ_1, ζ_2,...; es sei die Zusammensetzung von L

$$1 \text{ Mol } B, \qquad n_1 \text{ Mol } A_1, \qquad n_2 \text{ Mol } A_2, \ldots c \text{ Mol } C;$$

die von L'

$$1 \text{ Mol } B, \qquad n_1' \text{ Mol } A_1, \qquad n_2' \text{ Mol } A_2, \ldots c \text{ Mol } C;$$

und es seien die thermodynamischen Potentiale für die hier angegebenen Mengen der flüssigen Phasen bezw. Z und Z'.

Man hat ζ_1, ζ_2,... Z und Z' als Funktionen von T und p zu betrachten; ausserdem hängt Z von n_1, n_2 ... c und Z' von n_1', n_2',... c' ab.

Enthält das ganze System q_1 Mol des festen A_1, q_2 Mol von A_2,... Q Mol von B in der Phase L und Q' Mol von B in der Phase L', so ist das gesamte thermodynamische Potential

$$q_1 \zeta_1 + q_2 \zeta_2 + \ldots + QZ + Q'Z'$$

und man gelangt zu den Bedingungen des Gleichgewichtes, wenn man ausdrückt, dass diese Grösse bei allen möglichen unendlich kleinen isothermischen Änderungen konstant bleibt.

Wir wenden dieses zunächst auf den Übergang einer unendlich kleinen Menge eines der festen Körper in L oder L' an, und erhalten dadurch die Gleichungen

$$\zeta_1 = \frac{\partial Z}{\partial n_1} = \frac{\partial Z}{\partial n_1'}, \qquad \zeta_2 = \frac{\partial Z}{\partial n_2} = \frac{\partial Z}{\partial n_2'}, \text{ u. s. w.} \tag{1}$$

Weiter kann man sich vorstellen, dass eine unendlich kleine Menge von B aus der Phase L in die Phase L' hinübertritt. Es bleiben dabei $q_1, q_2, \ldots$ konstant und zwischen den Variationen der übrigen Grössen bestehen offenbar die Beziehungen

$$\begin{aligned} &\delta(Q\, n_1) = 0, \quad \delta(Q\, n_2) = 0, \ldots\ldots\ldots \delta(Q\, c) = 0, \\ &\delta(Q' n_1') = 0, \quad \delta(Q' n_2') = 0, \ldots\ldots\ldots \delta(Q' c') = 0, \\ &\qquad\qquad \delta(Q + Q') = 0, \end{aligned}$$

oder

$$\begin{aligned} &\delta n_1 = -\frac{n_1}{Q}\,\delta Q, \quad \delta n_2 = -\frac{n_2}{Q}\,\delta Q, \ldots\ldots\ldots \delta c = -\frac{c}{Q}\,\delta Q, \\ &\delta n_1' = -\frac{n_1'}{Q'}\,\delta Q', \quad \delta n_2' = -\frac{n_2'}{Q'}\,\delta Q', \ldots\ldots\, \delta c' = -\frac{c'}{Q'}\,\delta Q', \\ &\qquad\qquad \delta Q' = -\delta Q. \end{aligned}$$

Soll nun der Zuwachs des gesamten thermodynamischen Potentials, d. h.

$$Q\left(\frac{\partial Z}{\partial n_1}\,\delta n_1 + \frac{\partial Z}{\partial n_2}\,\delta n_2 + \ldots + \frac{\partial Z}{\partial c}\,\delta c\right) + Z\,\delta Q +$$
$$+ Q'\left(\frac{\partial Z'}{\partial n_1'}\,\delta n_1' + \frac{\partial Z'}{\partial n_2'}\,\delta n_2' + \ldots + \frac{\partial Z'}{\partial c'}\,\delta c'\right) + Z'\,\delta Q'$$

verschwinden, so muss

$$\left(n_1'\frac{\partial Z'}{\partial n_1'} - n_1\frac{\partial Z}{\partial n_1}\right) + \left(n_2'\frac{\partial Z'}{\partial n_2'} - n_2\frac{\partial Z}{\partial n_2}\right) + \cdots\cdots + (Z - Z') +$$
$$+ \left(c'\frac{\partial Z'}{\partial c'} - c\frac{\partial Z}{\partial c}\right) = 0$$

sein. Hierfür lässt sich, wenn man (1) berücksichtigt, auch schreiben

$$\left[n_1' - n_1\right]\zeta_1 + \left[n_2' - n_2\right]\zeta_2 + \cdots + \left[Z - Z'\right] +$$
$$+ \left[c'\frac{\partial Z'}{\partial c'} - c\frac{\partial Z}{\partial c}\right] = 0 \tag{2}$$

§ 3. Kommt C in den flüssigen Phasen gar nicht vor, so führen dieselben Betrachtungen zu einer Gleichung, die sich von (2) nur durch das Fehlen des letzten Gliedes unterscheidet.

Wir wollen nun annehmen, dass in **diesem** Falle, also für $c = c' = 0$, das Gleichgewicht bei der Temperatur $T_{(0)}$ und bei den Werten $n_{1(0)}, n_{2(0)}, \cdots n'_{1(0)}, n'_{2(0)} \cdots$ eintrete; auch die zugehörigen Werte anderer in den Formeln auftretender Grössen wollen wir durch den Index $_{(0)}$ unterscheiden. Wir haben also die Gleichung

$$\left[n'_{1(0)} - n_{1(0)}\right] \zeta_{1(0)} + \left[n'_{2(0)} - n_{2(0)}\right] \zeta_{2(0)} + \cdots + \left[Z_{(0)} - Z'_{(0)}\right] = 0 \cdots \quad (3)$$

Andererseits möge ein Gleichgewicht bestehen mit gewissen kleinen Werten von c und c'; es seien bei demselben die Werte von $T, n_1, n_2, \cdots, n_1', n_2' \ldots$

$$T_{(0)} + \vartheta,\ n_{1(0)} + \nu_1,\ n_{2(0)} + \nu_2, \cdots n'_{1(0)} + \nu_1',\ n'_{2(0)} + \nu_2', \cdots \quad (4)$$

Wir betrachten

$$c,\ c',\ \vartheta,\ \nu_1,\ \nu_2, \cdots, \nu_1',\ \nu_2', \cdots \quad (5)$$

als unendlich klein, und zwar als Grössen derselben Ordnung; dass letzteres erlaubt ist, ergiebt sich von selbst aus der weiteren Rechnung. Wir denken uns nun die Werte (4) in (2) eingesetzt, und dann von dieser Gleichung die Gleichung (3) subtrahiert, wobei alle im Vergleich mit (5) unendlich kleine Grössen fortgelassen werden sollen.

Zur Vereinfachung führen wir noch die verschiedenen Entropiewerte ein, welche, den Bezeichnungen $\zeta_1, \zeta_{1(0)}, \cdots Z, Z_{(0)}$, u. s. w. entsprechend, $\eta_1, \eta_{1(0)} \cdots H, H_{(0)}$, u. s. w. heissen mögen. Da für jede Phase

$$\frac{\partial \zeta}{\partial T} = -\eta \quad (6)$$

ist, so dürfen wir in (2) setzen

$$\zeta_1 = \zeta_{1(0)} - \eta_{1(0)}\vartheta,\ \zeta_2 = \zeta_{2(0)} - \eta_{2(0)}\vartheta, \cdots$$

und ergiebt sich mittels der erwähnten Subtraktion

$$\left\{\left[n_{1(0)} - n'_{1(0)}\right] \eta_{1(0)} + \left[n_{2(0)} - n'_{2(0)}\right] \eta_{2(0)} + \cdots \right\} \vartheta +$$
$$+ (\nu_1' - \nu_1)\, \zeta_{1(0)} + (\nu_2' - \nu_2)\, \zeta_{2(0)} + \cdots + \left[Z - Z_{(0)} - c\frac{\partial Z}{\partial c}\right] -$$
$$- \left[Z' - Z_{(0)} - c'\frac{\partial Z'}{\partial c'}\right] = 0.$$

Diese Gleichung formen wir noch dadurch um, dass wir, mit Hinzuziehung der aus (1) hervorgehenden Beziehungen

$$\zeta_{1(0)} = \left[\frac{\partial Z}{\partial n_1}\right]_{(0)} = \left[\frac{\partial Z'}{\partial n_1'}\right]_{(0)}, \text{ u. s. w.}$$

die Glieder

$$(\nu_1' - \nu_1)\, \zeta_{1(0)}, \text{ u. s. w.}$$

durch

$$\nu_1' \left[\frac{\partial Z'}{\partial n_1'}\right]_{(0)} - \nu_1 \left[\frac{\partial Z}{\partial n_1}\right]_{(0)}, \text{ u. s. w.}$$

ersetzen.

Ausserdem fügen wir der linken Seite noch die Grösse

$$-\left\{\left[\frac{\partial Z}{\partial T}\right]_{(0)} + H_{(0)}\right\}\vartheta + \left\{\left[\frac{\partial Z'}{\partial T}\right]_{(0)} + H'_{(0)}\right\}\vartheta$$

hinzu, welche ja doch nach (6) verschwindet. So kommt schliesslich

$$\begin{aligned}
&\left\{\left[n_{1(0)} - n'_{1(0)}\right]\eta_{1(0)} + \left[n_{2(0)} - n'_{2(0)}\right]\eta_{2(0)} + \cdots - H_{(0)} + H'_{(0)}\right\}\vartheta + \\
&+\left\{Z - Z_{(0)} - \vartheta\left[\frac{\partial Z}{\partial T}\right]_{(0)} - c\frac{\partial Z}{\partial c} - \nu_1\left[\frac{\partial Z}{\partial n_1}\right]_0 - \nu_2\left[\frac{\partial Z}{\partial n_2}\right]_{(0)} - \cdots\right\} - \\
&-\left\{Z' - Z'_{(0)} - \vartheta\left[\frac{\partial Z'}{\partial T}\right]_{(0)} - c'\frac{\partial Z'}{\partial c'} - \nu_1'\left[\frac{\partial Z'}{\partial n_1'}\right]_{(0)} - \nu_2'\left[\frac{\partial Z'}{\partial n_2'}\right]_{(0)} - \cdots\right\} = 0 \qquad (7)
\end{aligned}$$

§ 4. Diese Formel lässt sich noch erheblich vereinfachen. Es sei nämlich ψ irgend eine Funktion von T, n_1, $n_2, \ldots$ und c und es seien

$$\psi_{(0)}, \qquad \left[\frac{\partial \psi}{\partial T}\right]_{(0)}, \qquad \left[\frac{\partial \psi}{\partial n_1}\right]_{(0)}, \qquad \left[\frac{\partial \psi}{\partial n_2}\right]_{(0)}, \ldots$$

die Werte dieser Funktion und der Differentialquotienten für die Werte $T_{(0)}$, $n_{1(0)}$, $n_{2(0)}, \ldots$ und 0 der unabhängigen Variablen, während sich

$$\psi \text{ und } \frac{\partial \psi}{\partial c}$$

auf die unendlich wenig davon abweichenden Werte $T_{(0)} + \vartheta$, $n_{1(0)} + \nu_1$, $n_{2(0)} + \nu_2, \ldots$ und c beziehen. Es wird dann der Ausdruck

$$\psi - \psi_{(0)} - \vartheta\left[\frac{\partial \psi}{\partial T}\right]_{(0)} - c\frac{\partial \psi}{\partial c} - \nu_1\left[\frac{\partial \psi}{\partial n_1}\right]_{(0)} - \nu_2\left[\frac{\partial \psi}{\partial n_2}\right]_{(0)} - \ldots$$

eine unendlich kleine Grösse zweiter Ordnung sein, so lange die Funktion und ihre Differentialquotienten endliche Werte haben. Daraus geht hervor, dass man bei der Substitution in das vorletzte Glied von (7) nur diejenigen Teile von Z zu berücksichtigen braucht, welche diese Eigenschaft nicht haben.

Nun lässt sich das thermodynamische Potential Z mittels der Formel (3) in der Abhandlung des Herrn Schreinemakers berechnen. Das einzige Glied aber in diesem Ausdrucke, das nach dem soeben Gesagten in Betracht kommt, ist

$$T m_c R_c \log m_c,$$

wo R_c die Gaskonstante für die Komponente C ist, und m_c die Masse dieser Komponente in der Quantität von L, auf die Z sich bezieht. Be-

zeichnet man mit k_c das Molekulargewicht von C, so hat man daher für Z bloss zu substituieren

$$T k_c \, c \, R_c \log (k_c \, c),$$

oder noch einfacher
$$T k_c \, c \, R_c \log c.$$

Da nun dieser Ausdruck für $c = 0$ sich dem Grenzwerte 0 nähert, so findet man für das vorletzte Glied in (7)

$$- T k_c \, R_c \, c,$$

wofür man auch schreiben darf

$$- T_{(0)} k_c \, R_c \, c.$$

Ähnliches gilt vom letzten Gliede. Dasselbe wird

$$T_{(0)} k_c \, R_c \, c'$$

und die Gleichung selbst verwandelt sich in

$$\{[n_{1(0)} - n_1{'}_{(0)}] \eta_{1(0)} + [n_{2(0)} - n_2{'}_{(0)}] \eta_{2(0)} + \ldots - H_{(0)} + H'_{(0)}\} \vartheta = \\ = T_{(0)} k_c R_c (c - c'). \quad (8)$$

Der Koëffizient von ϑ enthält nur Grössen, die sich auf das Gleichgewicht bei Abwesenheit von C beziehen. In diesem Falle hat die Phase L die Zusammensetzung

$$1 \text{ Mol } B, \quad n_{1(0)} \text{ Mol } A_1, \quad n_{2(0)} \text{ Mol } A_2, \ldots \quad (9)$$

und die Phase L' die Zusammensetzung

$$1 \text{ Mol } B, \quad n_1{'}_{(0)} \text{ Mol } A_1, \quad n_2{'}_{(0)} \text{ Mol } A_2, \ldots \quad (10)$$

Man kann sich nun denken, dass bei konstanter Temperatur die Menge (10) aus der Menge (9) unter Abscheidung von $n_{1(0)} - n_1{'}_{(0)}$ Mol A_1, $n_{2(0)} - n_2{'}_{(0)}$ Mol A_2, u. s. w. gebildet werde. Die Entropie des Ganzen nimmt dabei zu um

$$[n_{1(0)} - n_1{'}_{(0)}] \eta_{1(0)} + [n_{2(0)} - n_2{'}_{(0)}] \eta_{2(0)} + \ldots - H_{(0)} + H'_{(0)},$$

was gerade der Koëffizient von ϑ ist. Da nun die Phasen miteinander in Gleichgewicht sind, so ist die in Rede stehende Reaktion umkehrbar; für die Vermehrung der Entropie lässt sich daher auch schreiben $\frac{W}{T_{(0)}}$, wenn W die aufgenommene Wärmemenge ist.

Folglich wird schliesslich

$$\frac{W}{T_{(0)}} \vartheta = T_{(0)} k_c R_c (c - c'),$$

oder

$$\vartheta = \frac{T^2_{(0)}}{W} k_c R_c (c - c'),$$

was mit der von Herrn Schreinemakers mitgeteilten Formel (12) übereinstimmt.

Leiden, Dezember 1897.

Untersuchungen über die krystallinischen Flüssigkeiten[1]).

Von

Rudolf Schenck.

(Mit 4 Figuren im Text.)

Vor einigen Jahren beobachtete Reinitzer[2]) gelegentlich einer Untersuchung des Cholesterins beim Benzoësäureester dieser Verbindung eine eigentümliche Erscheinung. Derselbe schmolz bei 145·5° zu einer trüben, jedoch völlig flüssigen Flüssigkeit, die bei 178·5° plötzlich hell wurde. Die trübe Flüssigkeit blieb unter dem Mikroskop bei gekreuzten Nikols hell, sie zeigte also Doppelbrechung. Ein ganz ähnliches Verhalten lernte man an einigen von Gattermann[3]) dargestellten Substanzen kennen, an dem *p*-Azoxyanisol, dem *p*-Azoxyphenetol und einem dritten Körper, bei welchem die Azonygruppe einerseits mit einem *p*-Anisol — andererseits mit einem *p*-Phenetolrest in Verbindung steht.

Alle diese Substanzen sind von O. Lehmann[4]) einer eingehenden Untersuchung in optischer Hinsicht unterzogen worden, es ist von ihm festgestellt, dass die trüben Modifikationen tropfbar flüssig sind und Doppelbrechung zeigen, die weit stärker ist als die der meisten festen Krystalle. Tröpfchen, welche in einem Medium nahe gleicher Dichte schweben, haben Kugelform, unter gekreuzten Nikols erscheint wie bei Sphärokrystallen das schwarze Kreuz.

Wir haben es hier also unzweifelhaft mit Flüssigkeiten zu thun, denen eine Reihe von Eigenschaften zukommt, welche wir sonst nur bei krystallisierten Körpern finden.

Erwärmt man diese krystallinischen Flüssigkeiten weiter, so werden sie bei einer ganz bestimmten Temperatur hell und verlieren ihre bis-

---

[1]) Ein Teil dieser Abhandlung ist schon als Habilitationsschrift, Marburg 1897, publiziert.

[2]) Monatsschrift für Chemie **9**, 435 (1888).

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **23**, 1738.

[4]) Diese Zeitschr. **4**, 462; **5**, 427. — Berichte d. d. chem. Ges. **23**, 1745. — Wied. Ann. **40**, 401 ff. (1890); **56**, 784 (1895).

herigen optischen Eigenschaften, sie werden isotrop. Allen Beobachtern fiel die grosse Ähnlichkeit dieses Umwandlungspunktes mit einem Schmelzpunkt auf; wir haben bei diesen Körpern also zwei flüssige isomere Modifikationen, die etwa in dem Verhältnis zu einander stehen wie der rhombische Schwefel zu dem monoklinen. Lehmann bezeichnet sie daher auch als „enantiotrope“ Modifikationen, wir haben es zu thun mit einem Fall von typischer physikalischer Isomerie bei Flüssigkeiten.

Es schien mir nun möglich, mit Hilfe der flüssigen Krystalle Aufschlüsse zu bekommen über eine Frage, welche Krystallographen und Chemiker mehrfach beschäftigt hat, die Frage nach der Beschaffenheit der Krystallmoleküle. Die flüssigen Krystalle gestatten ja die Anwendung der Untersuchungsmethoden, welche wir sonst bei Flüssigkeiten zu verwenden pflegen, wenn wir das Molekulargewicht bestimmen wollen.

Bezüglich des Molekulargewichtes krystallisierter Körper stehen sich zwei Anschauungen gegenüber. Früher war fast allgemein die Annahme verbreitet, dass die Moleküle der krystallisierten Körper und der Flüssigkeiten aus Aggregaten von chemischen Molekülen beständen, der Unterschied zwischen beiden Zuständen wurde auf die verschiedene Grösse dieser Molekularkomplexe zurückgeführt. Für die Flüssigkeiten ist es durch die Arbeiten von Ramsay[1]) und Shields sicher gestellt worden, dass die weitaus meisten im flüssigen Zustand das Molekulargewicht haben, welches sich aus der chemischen Formel berechnen lässt, es zeigen sich zwar Abweichungen bei den hydroxylhaltigen organischen Verbindungen, z. B. bei den Alkoholen und fetten Säuren, aber alle diese Körper zeigen auch im Dampfzustand — wie es namentlich von der Essigsäure bekannt ist — Tendenz zur Bildung komplexer Moleküle.

Die Gründe für die Annahme einer Association bei den Krystallmolekülen sind verschiedene. O. Lehmann[2]) wurde dazu geführt durch die Betrachtung der Molekularverbindungen, zu denen er die Krystallwasserverbindungen und Doppelsalze zählt. Groth[3]) schliesst auf Komplexität der Moleküle aus den elastischen Erscheinungen der Krystalle.

Dieser Annahme gegenüber stehen die Schlüsse, die man aus den Resultaten gezogen hat, welche bei der Untersuchung isomorpher Mischungen gewonnen sind. Van't Hoff betrachtet die isomorphen Mischungen als feste Lösungen. Ist von den Komponenten dieser Mischung die eine nur in geringer Menge vorhanden, so kann man sie als in der anderen gelöst betrachten und auf das System die Gesetze

[1]) Diese Zeitschr. **12**, 433; **15**, 98.
[2]) Molekularphysik II, 441.
[3]) Über die Molekularbeschaffenheit der Krystalle, Seite 14. Münden 1888.

verdünnter Lösungen anwenden; diese Verhältnisse gestatten eine Bestimmung des Molekulargewichtes der gelösten Substanz und (wenn wir annehmen, dass die Komponenten einer isomorphen Mischung in dem Krystall die gleiche Rolle spielen und sich gegenseitig vertreten können) einen Einblick in den molekularen Aufbau der Krystalle.

Dieses Prinzipes bediente sich F. W. Küster[1]) bei der Untersuchung einer Mischung von β-Naphtol und Naphtalin. Beide Komponenten haben im festen Zustand das Doppelte ihres chemischen Molekulargewichtes. A. Fock[2]) berechnete aus Messungen über die Löslichkeit der Mischkrystalle einiger isomorpher Salzpaare von W. Muthmann[3]), O. Kuntze und M. Hertz, dass Kaliumphosphat und -arsenat das einfache, Kaliumchlorat und -permanganat das doppelte Molekulargewicht haben. Das Molekül der Krystalle ist also nicht notwendig komplexer als das der Flüssigkeiten und Gase.

Krystalle aus nur einer Komponente waren der Untersuchung bisher unzugänglich, es bietet aber die Existenz der flüssigen Krystalle die Möglichkeit, wenigstens für einige Fälle diese Lücke auszufüllen. Durch die Vergleichung des Molekulargewichtes der flüssigen Krystalle mit dem der entsprechenden isotropen Phase hoffte ich weiter einiges Neue für die Frage nach dem Unterschied physikalisch isomerer Modifikationen beitragen zu können.

Als Ursache der Verschiedenheit physikalisch isomerer Modifikationen sind schon vor längerer Zeit von Zincke[4]) zwei Möglichkeiten angegeben worden: „Die chemischen in jeder Beziehung identischen Moleküle sind nach verschiedenen Gesetzen orientiert, oder sie sind zu Molekularaggregaten verschiedener Grössen vereinigt." Die letztere Annahme war bis in die letzte Zeit die bevorzugtere. Es würde zu weit führen, hier die gesamte Litteratur über diesen Gegenstand aufzuzählen, sie findet sich sorgfältig zusammengestellt in Lehmanns Molekularphysik.

Für die zweite Möglichkeit tritt F. W. Küster[5]) ein, gelegentlich der Untersuchung der physikalisch isomeren Modifikationen des Hexachlor-α-keto-β-R-pentens gelangt er zu dem Schlusse, dass die Verschiedenheit der krystallisierten Formen nur auf verschiedene Anordnung identischer Moleküle zurückzuführen ist. Den gleichen Standpunkt vertritt K. Schaum[6]), beide stützen sich dabei auf die That-

[1]) Diese Zeitschr. **17**, 357.
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **28**, 2734—2742.
[3]) Diese Zeitschr. **23**, 368.
[4]) Lieb. Ann. **182**, 244.
[5]) Diese Zeitschr. **18**, 167.
[6]) Die Arten der Isomerie. Habilitationsschrift: Marburg 1897.

sache, dass die Dämpfe, die Lösungen und Schmelzflüsse physikalisch isomerer Modifikationen identisch sind.

Um die molekulare Beschaffenheit der krystallinischen Flüssigkeiten zu ermitteln, habe ich die molekularen Oberflächenenergien der isotropen und der anisotropen Modifikationen miteinander verglichen; weiter wurden die Volumänderungen beim Übergang der einen Modifikation in die andere und die damit verbundene Wärmetönung gemessen. Die Untersuchung der Depression des Umwandlungspunktes durch Zusatz fremder Substanzen führte zu einer sehr empfindlichen Methode der Molekulargewichtsbestimmung gelöster Körper, weiterhin wurden Abweichungen von dem normalen Verhalten gefunden, welche sich nur durch Isomorphismus der flüssigen Krystalle erklären lassen.

Das Untersuchungsmaterial.

Die Zahl der Körper, bei denen eine flüssige krystallinische Modifikation bekannt ist, ist zur Zeit sehr gering. Ich benutzte als Material für die vorliegende Abhandlung das *p*-Azoxyanisol, das *p*-Azoxyphenetol und das Cholesterylbenzoat.

Die Angabe von Gattermann und Ritschke[1]) zur Darstellung des ersten Körpers musste etwas modifiziert werden, nach folgender Vorschrift erhält man eine gute Ausbeute: 30 g metallisches Natrium werden in 300 ccm Methylalkohol gelöst. 50 g *p*-Nitroanisol oder *p*-Nitrophenetol — bei dem letzteren Körper tritt eine höchst merkwürdige Verdrängung der Äthylgruppe durch die Methylgruppe ein — werden mit dieser Mischung im Autoklaven fünf Stunden auf 110° erhitzt. Der Methylalkohol wird dann abdestilliert, der Rückstand durch Waschen mit Wasser von Alkali befreit. Durch Behandlung der alkoholischen Lösung mit Tierkohle und mehrmaliges Umkrystallisieren aus wenig Chloroform wird das *p*-Azoxyanisol rein erhalten. Es zeigt den Schmelzpunkt 114°, den Unwandlungspunkt 134·1°.

Das *p*-Azoxyphenetol wurde durch Reduktion von *p*-Nitrophenetol mit äthylalkoholischem Kali gewonnen. Die Substanz zeigte nach mehrmaligem Umkrystallisieren den Schmelzpunkt 134·5°, den Umwandlungspunkt 165·2°. Die Reinigung dieses Körpers ist sehr schwer, stets haften ihm noch geringe Mengen fremder Substanzen an. Diese Verunreinigungen sind die Ursache des Braunwerdens der Präparate bei längerem Erhitzen auf höhere Temperaturen.

Das Cholesterylbenzoat wurde nach der Reinitzerschen Vorschrift durch $1\frac{1}{2}$ stündiges Erhitzen von Cholesterin und Benzoë-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **23**, 1738.

säurehydrid auf 150—160° dargestellt und durch mehrfaches Umkrystallisieren aus einem Alkohol-Äthergemisch gereinigt. Das so hergestellte Präparat war sehr schön krystallisiert und schmolz bei 145·5° zu einer trüben Flüssigkeit, die bei 178° in die klare, vollständig farblose Modifikation überging.

Das Präparat zeigt sowohl beim Übergang der isotropen in die flüssige anisotrope, als beim Übergang der letzteren in den festen Zustand die von den früheren Untersuchern beobachtete prächtige Farbenerscheinung in wundervoller Weise.

Dichtebestimmungen.

Für die Bestimmung der Oberflächenspannung, bezw. der molekularen Oberflächenenergie bei verschiedenen Temperaturen ist die Kenntnis der entsprechenden Dichten erforderlich. Die Dichtebestimmungen werden für eine Reihe verschiedener Temperaturen sowohl bei den isotropen als den anisotropen Phasen ausgeführt, diese Messungen ergaben zugleich die Grösse der Volumänderung, welche beim Umwandlungspunkte der anisotropen in die isotrope Flüssigkeit stattfindet.

Ich bediente mich dazu eines Dilatometers mit Schraubenverschluss (s. Fig. 4 *A*, S. 345), dessen Hals mit mm-Teilung versehen war. Dieses Gefäss wurde mit der geschmolzenen Substanz gefüllt und in dem unten beschriebenen Heizgefäss erhitzt. In demselben liessen sich beliebige Temperaturen herstellen.

Bei einer bestimmten Temperatur wurde der Stand der Flüssigkeit im Dilatometer abgelesen und dann in bekannter Weise — das Instrument war vorher mit Wasser, dann mit Substanz gewogen — die Dichte berechnet.

Es ergaben sich folgende Werte, welche den gezeichneten Kurven zu Grunde liegen.

Anisotrope Phase		Isotrope Phase	
T	*s*	*T*	*s*
p-Azoxyanisol (Umwandlungspunkt 134·1).			
114·4	1·1722	134·5	1·1481
123·9	1·1640	135·5	1·1470
133·5	1·1538	140·7	1·1422
134·0	1·1526	153·1	1·1302
		161·2	1·1259
		170·3	1·1183
		183·3	1·1070

Ein anderes Präparat vom Umwandlungspunkt 133·9° zeigte etwas niedrigere Werte.

Anisotrope Phase		Isotrope Phase	
T	*s*	*T*	*s*
114·1	1·1700	134·0	1·1455
125·9	1·1594	139·2	1·1405
131·1	1·1526		

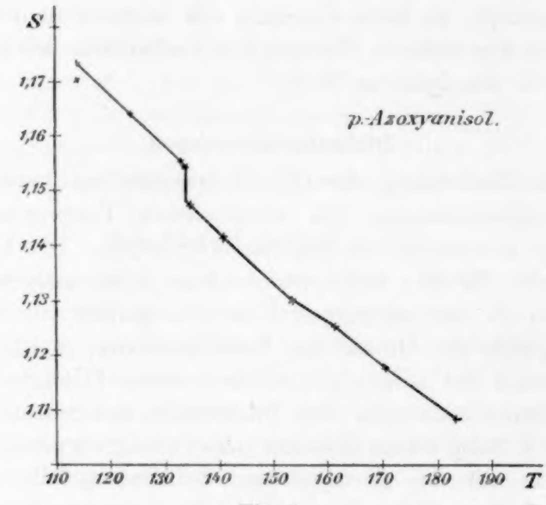


Fig. 1.

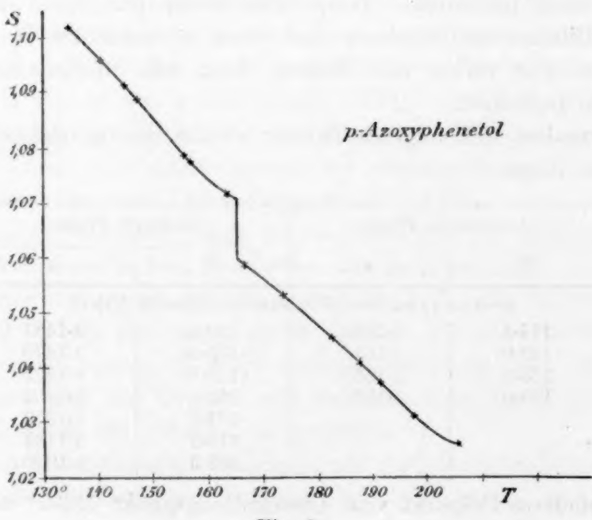


Fig. 2.

Anisotrope Phase		Isotrope Phase	
T	s	T	s
p-Azoxyphenetol.			
135·0	1·1013	167·5	1·0589
140·6	1·0973	173·1	1·0540
145·0	1·0917	182·2	1·0455
148·0	1·0887	187·5	1·0408
155·6	1·0789	191·6	1·0369
156·4	1·0781	198·0	1·0310
163·8	1·0726	206·0	1·0265
Cholesterylbenzoat.			
146·8	0·9649	179·0	0·9408
153·2	0·9615	181·2	0·9386
159·2	0·9574	185·4	0·9354
166·0	0·9530	188·5	0·9323
171·3	0·9486	196·4	0·9274
176·0	0·9442	208·0	0·9211

Fig. 3.

Betrachten wir die Kurven, welche uns die Abhängigkeit der Dichte von der Temperatur darstellen, so fällt uns beim *p*-Azoxyanisol und *p*-Azoxyphenetol die plötzliche Dichteveränderung auf, welche bei einer bestimmten Temperatur stattfindet, diese Temperatur ist der Umwandlungspunkt der anisotropen in die isotrope Phase. Dieser Übergang ist also wie der Schmelzvorgang mit einer Volumzunahme verbunden. Beim Cholesterylbenzoat ist diese plötzliche Anderung der Dichte weniger deutlich.

Molekulare Oberflächenenergie.

Vor einigen Jahren veröffentlichten Ramsay und Shields eine grosse Zahl von Bestimmungen des Molekulargewichts flüssiger Körper.

Sie gingen dabei von der Thatsache aus, dass der Temperaturkoëffizient der scheinbaren molekularen Oberflächenenergie — der Differenz zwischen der molekularen Oberflächenenergie der Flüssigkeit und der des gesättigten Dampfes — für die weitaus meisten Flüssigkeiten eine konstante Grösse ist. Bezeichnen wir mit γ die Oberflächenspannung, mit M das Molekulargewicht, mit t die Beobachtungstemperatur, mit v das spezifische Volumen, so ist der Temperaturkoëffizient

$$k = \frac{\gamma_1 (M.v_1)^{2/3} - \gamma_2 (M.v_2)^{2/3}}{t_2 - t_1}.$$

Der Wert von k für die normalen, nicht associirten Flüssigkeiten ist 2·12, d. h. es nimmt die molekulare Oberflächenenergie pro Grad Temperatur um 2·12 Erg. ab. Die Abweichung von diesem Werte giebt ein Mass für den Grad der Association der Flüssigkeit.

Diese Methode der Molekulargewichtsbestimmung hängt auf das engste zusammen mit der van der Waalsschen Theorie der übereinstimmenden Zustände; diese gilt natürlich nur für isotrope Flüssigkeiten. Eine Zustandsgleichung für die anisotropen Flüssigkeiten besitzen wir bis jetzt noch nicht, eine Übertragung der van der Waalsschen Gleichung auf dieselben ist nicht zulässig, indes bietet die Vergleichung der molekularen Oberflächenenergie der beiden Flüssigkeitsarten ein gewisses Interesse und ich glaube zu dem Schlusse berechtigt zu sein: „Zeigen die molekularen Oberflächenenergien der beiden Flüssigkeitsarten sowie ihre Temperaturkoëffizienten keine erheblichen Differenzen, so können auch die Molekulargewichte in den beiden Phasen nicht beträchtlich von einander abweichen."

Die Bestimmung der Grösse $\gamma.(Mv)^{2/3}$ setzt die Kenntnis von v und von γ voraus. Das spezifische Volumen erhält man durch die Beziehung $v = \frac{1}{s}$, wo s die Dichte bedeutet. Die Oberflächenspannung wird aus der kapillaren Steighöhe nach der Gleichung

$$\gamma = \tfrac{1}{2} g.r.h.(s - \sigma)$$

berechnet, wo g die Beschleunigung der Schwere,
r den Radius der Kapillare,
s die Dichte der Flüssigkeit,
σ die Dichte des Dampfes über der Flüssigkeit bedeutet.

Die letztere Grösse können wir für unsere Körper vernachlässigen, da sie sehr schwer flüchtig sind. Für die Beobachtung der Steighöhe wählte ich eine Anordnung der Apparate, die der Ramsayschen ähnlich, aber wesentlich bequemer ist und das Kathetometer entbehrlich macht.

Der Apparat (Fig. 4*B*) besteht aus dem Beobachtungsrohr und dem Heizgefäss. Als Beobachtungsrohr diente ein Stück Barometerrohr, welches auf einer Seite geschlossen und mit einer mm-Teilung versehen wurde. Dieses Rohr wurde nach der Reinigung mit Chromsäuregemisch, nachfolgendem Ausdämpfen und Trocknen mit der festen Substanz beschickt, diese dann geschmolzen und wieder zum Erstarren gebracht. Hierauf erfolgte die Einführung des Kapillarröhrchens, dem ich dieselbe Gestalt gab wie Ramsay, sie hat sich vorzüglich bewährt. Die Röhrchen waren aus einer grossen Zahl von Thermometerkapillaren ausgelesen und sehr gleichmässig im Kaliber. Die Bestimmung des Radius erfolgte durch Auswägen mit Quecksilber. Zur Reinigung wurde zunächst Chromsäurelösung, darauf Wasserdampf durchgesaugt, die ausgedämpften Kapillaren dann bei 130° im Vakuum getrocknet. Ein kleines Dreieck von Platindraht sorgte für die senkrechte Stellung der Kapillare in dem Rohr.

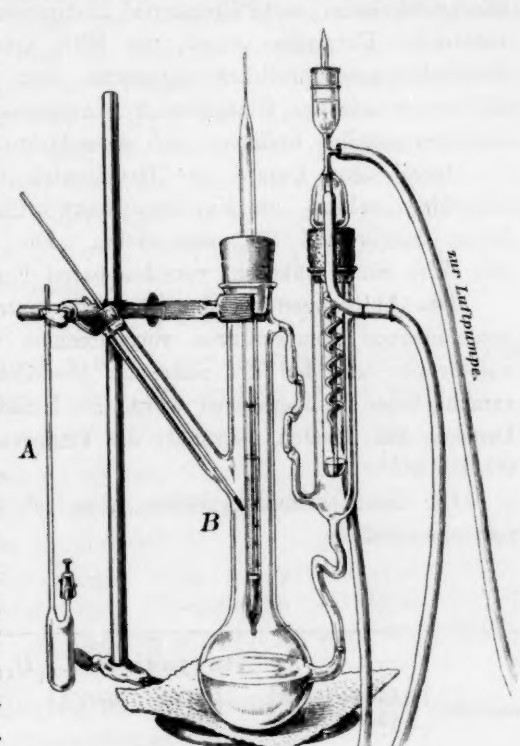


Fig. 4.

Nach diesen Vorbereitungen wurde das Rohr an eine Sprengelsche Quecksilberluftpumpe angeschlossen, unter starker Erwärmung des oberen Teiles und der Kapillarröhre so weit als möglich evakuiert und schliesslich zugeschmolzen.

Das Heizgefäss besteht aus einem Siedekolben mit weitem Hals und seitlichem Ansatz zur Aufnahme des Thermometers, sowie einer Rückflussvorrichtung, deren Einrichtung aus der Abbildung zu ersehen ist. Die Röhren, welche die Verbindung des Kühlers mit dem Gefäss herstellen, sind mehrfach gebogen und wirken als Federn, welche beim Erwärmen des Gefässes nachgeben und das Springen an den Aussatz-

stellen verhindern. Durch den seitlichen Stutzen am Kühler konnte das Gefäss an eine künstliche Atmosphäre, eine grosse Glaskugel von 12 Liter Inhalt, welche mit einer Wasserstrahlpumpe und einem Manometer in Verbindung stand, angeschlossen werden. In das mit Heizflüssigkeit — ich verwendete Brombenzol, Phenetol, Anilin und Salicylsäuremethylester, und Füllmaterial, Platinschnitzeln oder Zinngranalien — beschickte Heizgefäss wurde mit Hilfe eines guten Korkstopfens das Beobachtungsrohr luftdicht eingesetzt. Zum Schutze gegen äussere Abkühlung wurde das Heizgefäss mit Asbestpapier umgeben, an den Beobachtungsstellen befanden sich Ausschnitte in demselben.

Durch den Dampf der Heizflüssigkeit wird die Substanz zum Schmelzen erhitzt, die Kapillare sinkt allmählich in die geschmolzene Masse hinein und füllt sich dabei. Die kapillare Steighöhe wurde mit Hilfe eines senkrecht verschiebbaren Fernrohres beobachtet.

Die Ablesungen wurden für jede untersuchte Substanz bei vier verschiedenen Temperaturen vorgenommen und zwar je zwei bei der anisotropen und bei der isotropen Modifikation. Zur Erzeugung der verschiedenen Temperaturen wurde die Heizflüssigkeit bei verschiedenen Drucken zum Sieden gebracht, die Temperaturen schwankten nur von 0·1 bis 0·2°.

Die Beobachtungsergebnisse habe ich in den folgenden Tabellen zusammengestellt.

	t	h	s	r	g	γ in Dynen	$\gamma(Mv)^{2/3}$ in Erg.	k
			p-Azoxyanisol, $C_{14}H_{14}N_2O_3$.				(M = 258)	
anisotrop	116·3	6·63	1·1712	0·01014	981·1	38·62	1409	2·18
	133·3	6·49	1·1545			37·27	1372	
isotrop	135·1	6·49	1·1470			37·01	1370	2·39
	133·3	6·32	1·1327			35·60	1327	
			p-Azoxyphenetol, $C_{16}H_{18}N_2O_3$.				(M = 286)	
anisotrop	134·9	4.05	1·1015	0·01406	981·1	30·77	1252	2·384
	165·1	3·85	1·0712			28·44	1180	
isotrop	169·4	3·85	1·0567			28·06	1174	2·430
	183·8	3·75	1·0443			27·01	1139	
			Cholesterylbenzoat, $C_{34}H_{50}O_2$.				(M = 490)	
anisotrop	147·4	3·41	0·9645	0·01440	981·1	23·84	1479	0·068
	177·2	3·43	0·9432			22·86	1477	
isotrop	181·4	3·44	0·9432			22·86	1477	1·551
	210·2	3·36	0·9200			21·84	1435	

Wir sehen also, dass beim *p*-Azoxyanisol und beim *p*-Azoxyphenetol grosse Differenzen zwischen den molekularen Oberflächenenergien der isotropen und der anisotropen Flüssigkeiten nicht bestehen. Bei dem Cholesterylbenzoat haben wir ohne jeden Zweifel beträchtliche Verschiedenheiten bez. des Molekulargewichtes der beiden Phasen.

Bei der anisotropen Phase des letzteren Körpers zeigt sich die merkwürdige Erscheinung, dass die kapillare Steighöhe mit der Temperatur zunimmt. Ich schloss zunächst auf Fehler bei der Ausführung der Untersuchungen, bei der Verwendung anderer Kapillaren und anderer Präparate desselben Körpers fand ich jedoch stets dasselbe Verhalten. Bei sehr grosser Association, wenn die molekulare Oberflächenenergie also für alle Temperaturen nahezu konstant ist, muss indes, da ja die Dichte mit der Temperatur abnimmt, die Steighöhe zunehmen, das geht ohne weiteres aus der Gleichung

$$\gamma \cdot (M \cdot v)^{2/3} = 0{\cdot}5 \cdot g \cdot s \cdot M^{2/3} \cdot h \cdot s^{1/3} = \text{konst.}$$

hervor. Alle Grössen ausser s und h sind Konstanten und es muss, damit der Gleichung genügt wird, h mit abnehmendem s zunehmen.

Die Beobachtungen führen zu dem Resultat, dass die Verschiedenheit der anisotropen und der isotropen Flüssigkeiten nicht in einer verschiedenen Molekulargrösse ihren Grund hat, sie zeigen, dass das Molekulargewicht krystallisierter Körper nicht notwendig grösser zu sein braucht, als das der gewöhnlichen Flüssigkeiten und Gase, dasselbe Resultat, zu dem auch die Untersuchung isomorpher Gemische geführt hat.

Molekulare Erniedrigung des Umwandlungspunktes und Umwandlungswärme.

Wie vorauszusehen war, wird durch Auflösung fremder Substanzen in der isotropen Flüssigkeit der Punkt der Umwandlung in die anisotrope Phase erniedrigt. Machen wir die Voraussetzung, dass bei der Umwandlung der isotropen Phase in die anisotrope die letztere von dem gelösten Körper nichts aufnimmt, sondern wie feste Krystalle sich rein ausscheidet, so lassen sich über diesen Fall der Umwandlung ähnliche Betrachtungen anstellen, wie sie van't Hoff für die Depression des Schmelzpunktes angestellt hat. Es ergiebt sich, wenn wir mit u die Umwandlungswärme, mit T den absoluten Umwandlungspunkt, mit $\varDelta$ die molekulare Erniedrigung des Umwandlunspunktes bezeichnen, die Beziehung

$$\varDelta = 0{,}02 \cdot \frac{T^2}{u}$$

Beim *p*-Azoxyanisol, von dem wir grössere Mengen zur Verfügung standen, habe ich Δ und u bestimmt. Für diese Substanz ist

$$T = 273 + 134\cdot1 = 407\cdot1.$$

Die Bestimmungen von Δ wurden in einem Beckmannschen Gefrierpunktapparate ausgeführt, jedoch ein in Zehntelgrade getheiltes Thermometer mit kleiner Quecksilberkugel benutzt, da der Umfang der Skala eines Beckmannschen Thermometers bei der eminenten Grösse der Depression sich als viel zu klein erwies. Als Heizbad diente ein Glycerinbad, dessen Temperatur einige Grade unter dem Umwandlungspunkte gehalten wurde.

In dem Glasstiefel wurde eine abgewogene Menge *p*-Azoxyanisol einige Grade über den Umwandlungspunkt erhitzt, dann in den Apparat eingesetzt und langsam abgekühlt. An der Oberfläche der Flüssigkeit tritt die Bildung der trüben Modifikation zunächst ein, verschwindet aber beim Umrühren wieder. Man kühlt nun so lange ab, bis die Trübung beim Umrühren eben stehen bleibt, und beobachtet die Temperatur, der Stand des Quecksilbers bleibt einige Augenblicke konstant.

Nach Zufügung von Substanz wird das Verfahren wiederholt und der neue Umwandlungspunkt abgelesen. Die Berechnung der Depressionskonstante erfolgt wie bei der Schmelzpunktserniedrigung nach der Formel

$$\Delta = \frac{M.L.d}{m.100},$$

wo M das bekannte Molekulargewicht der gelösten Substanz, m deren Gewicht

L das Gewicht des Lösungsmittels,

d die beobachtete Depression bedeutet.

Im folgenden nun sind die Beobachtungen zusammengestellt, die ich an einigen, verschiedenen chemischen Gruppen angehörigen Substanzen ausgeführt habe.

L	m	d	Δ	Mittel
	Oxalsäurediäthylester, $C_6H_{10}O_4$.			$M = 146$.
9·28	0·0461	2·60	764·2	745·9
	0·1070	5·82	754·1	
	0·1501	7·97	719·1	
	Essigsäurebenzylester, $C_9H_{10}O_2$.			$M = 150$.
14·61	0·0992	3·38	746·7	753·5
	0·1530	5·36	767·9	
	0·2198	7·48	745·9	

L	m	d	Δ	Mittel
	Diphenyl, $C_{12}H_{10}$.			$M = 154$.
15·47	0·0409	1·29	751·5	751·0
	0·1222	3·85	750·6	
	o-Dinitrobenzol, $C_6H_4N_2O_4$.			$M = 168$.
15·26	0·1052	3·05	743·2	749·3
	0·1837	5·45	760·5	
	0·2290	6·65	744·4	
	Thymol, $C_{10}H_{14}O$.			$M = 150$.
10·19	0·0215	1·04	739·1	751·1
	0·0424	2·13	757·6	
	0·0644	3·21	756·1	
	Karvakrol, $C_{10}H_{14}O$.			$M = 150$.
10·45	0·0368	1·80	766·9	766·3
	0·0739	3·61	765·8	
	Karvol, $C_{10}H_{14}O$.			$M = 150$.
9·80	0·0337	1·72	745·2	734·4
	0·0662	3·31	734·8	
	0·1143	5·74	738·2	

Im Hauptmittel ist

$$\Delta = 750{\cdot}2.$$

Hieraus folgt die Wärmetönung bei der Umwandlung.

$$u = 0{\cdot}02 . \frac{407{\cdot}1^2}{750{\cdot}2} = 4{\cdot}42 \text{ cal.}$$

Bei einigen Körpern habe ich auch niedrigere Werte für Δ gefunden, indes scheinen die Abweichungen — es wurden Körper untersucht, bei denen Associationen nicht zu erwarten waren — durch die Flüchtigkeit der Substanzen verursacht zu sein. Auf einige besondere Fälle werde ich im nächsten Abschnitt noch etwas näher einzugehen haben.

Natürlich lässt sich das oben beschriebene Verfahren auch umgekehrt zur Ermittelung noch unbekannter Molekulargewichte gelöster Substanzen benutzen, und es dürfte sich die Methode namentlich da empfehlen, wo man es mit sehr grossen Molekulargewichten zu thun hat. Die Berechnung geschieht nach der Formel

$$M = 750{\cdot}0 . \frac{m . 100}{L . d}.$$

Das p-Azoxyanisol ist leicht zugänglich, denn das Ausgangsmaterial für diesen Körper, das p-Nitrophenetol, wird von der Technik im Grossen zur Herstellung des Phenacetins bereitet.

Die Umwandlungspunkte isomorpher Mischungen flüssiger Krystalle.

Bei der Auflösung von p-Azoxyphenetol und -Cholesterylbenzoat, beides Körper, welche flüssige Krystalle zu bilden vermögen, in p-Azoxyanisol, erhielt ich nicht eine Erniedrigung, sondern eine Erhöhung des Umwandlungspunktes. Dieses Verhalten machte es wahrscheinlich, dass isomorphe Gemische flüssiger Krystalle vorlagen.

Für die Schmelzpunkte isomorpher Mischungen fester Krystalle hat F. W. Küster[1]) folgendes Resultat erhalten:

„Der Schmelzpunkt eines isomorphen Gemisches ist nach der Mischungsregel berechenbar aus den Schmelzpunkten der Komponenten. Auf solche Gemische oder Lösungen findet der allgemeine Satz über den Erstarrungspunkt von Lösungen keine Anwendung, weil die Voraussetzung für die Gültigkeit des letzteren Satzes, die Ausscheidung reinen Lösungsmittels nicht zutrifft."

Um die Frage nach dem Isomorphismus bei flüssigen Krystallen zu entscheiden, war es notwendig, die beobachteten Werte mit den nach der Mischungsregel berechneten zu vergleichen. Die Ergebnisse sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt. Haben wir u Moleküle der einen Komponente, u_1 der anderen, sind t und t_1 die Temperaturen der Umwandlungspunkte, so erhalten wir den Umwandlungspunkt des Gemisches

$$T = \frac{u.t + u_1 t_1}{u + u_1}.$$

1. p-Azoxyphenetol und p-Azoxyanisol.

Azoxyanisol p-	p-Azoxyphenetol	Anzahl der Mol. von p-Azoxyphenetol auf 100 Mol p-Azoxyanisol	Umwandlungspunkt		Differenz
			beob.	ber.	
13·87 g	0·0000	0·000	134·10	134·10	—
„	0·1550	1·008	134·31	134·42	— 0.11
„	0·3266	2·123	134·54	134·75	— 0·21
„	0·4236	2·754	134·70	134·93	— 0·23
„	0·7314	4·754	135·15	135·20	— 0·05

Hier stimmen die beobachteten und berechneten Werte ziemlich gut überein. Bei dem folgenden Gemisch habe ich von der Berechnung des Umwandlungspunktes nach der Mischungsregel abgesehen, da das

[1]) Diese Zeitschr. 5, 601.

Molekulargewicht des Cholesterylbenzoats in der anisotropen Modifikation ein nicht genau zu berechnendes Vielfache des chemischen Molekulargewichtes ist (vergl. oben).

2. Cholesterylbenzoat und *p*-Azoxyanisol.

p-Azoxyanisol	Cholesterylbenzoat	Umwandlungspunkt	
15·76 g	0·0000	133·20	offenbar etwas verunreinigt
„	0·0494	133·35	
„	0·1929	133·40	
„	0·3159	133·50	

Wir haben also Fälle von Isomorphismus bei flüssigen Krystallen konstatiert. Bei dem ersten Gemisch war das beobachtete Verhalten zu erwarten, da sich die Komponenten bez. ihrer chemischen Konstitution sehr nahe stehen. Merkwürdig ist es, dass auch das Cholesterylbenzoat, ein Körper von so ganz anderem chemischen Bau als die Azoxykörper, doch mit diesen, bez. der flüssigen krystallinischen Phase isomorph ist.

Erhöhung des Umwandlungpunktes durch Druck.

Herr Prof. Lehmann hatte vor einiger Zeit die Güte, mir mitzuteilen, dass er einen Apparat konstruiert habe, welcher die Änderung des Umwandlungspunktes durch Druck leicht zu beobachten gestattet. Aus meinen Beobachtungen lässt sich nun der Betrag dieser Änderung mit Hilfe der Sätze der mechanischen Wärmetheorie berechnen.

Für die Änderung des Umwandlungspunktes gilt wie für die Änderung des Schmelzpunktes durch den Druck die Gleichung

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T.(v_1 - v)}{u}$$

wo u die Umwandlungswärme von 1 g *p*-Azoxyanisol im C. G. S.-System,
T den absoluten Umwandlungspunkt,
v_1 das spezifische Volumen der isotropen,
v das „ „ der anisotropen Modifikation bedeutet.

Es ist beobachtet für *p*-Azoxyanisol

$$u = 4{\cdot}42 \text{ g-kal.} = 4{\cdot}42 . 419 . 10^5 \text{ C. G. S.-Einheiten},$$

$$T = 273 + 134.1 = 407{\cdot}1,$$

$$v_1 = \frac{1}{1{\cdot}1482} = 0{\cdot}8710,$$

$$v = \frac{1}{1{\cdot}1525} = 0{\cdot}8676,$$

$$v_1 - v = 0{\cdot}0034.$$

Also wird

$$\frac{dT}{dp} = \frac{407.1.0{\cdot}0034}{4{\cdot}42.419.10^5}.$$

Um die Temperaturänderung für den Druck einer Atmosphäre zu erhalten, ist der Ausdruck noch mit 760.13·596.981. zu multiplizieren, wir erhalten dann

$$\frac{dT}{dp} = \frac{407{\cdot}1.0{\cdot}0034.760.13{\cdot}596.981}{4{\cdot}42.419.10^5}.$$

$$= 0.076^0.$$

Um die Umwandlungstemperatur um einen Grad zu erhöhen, sind also ungefähr 13·2 Atmosphären erforderlich.

Die Untersuchungen zeigen, dass sich die flüssigen Krystalle nicht nur in ihren optischen, sondern auch in ihrem ganzen übrigen Verhalten den festen Krystallen vollkommen an die Seite stellen lassen. Der Umwandlungspunkt entspricht in allen Stücken einem Schmelzpunkte.

Marburg, Chemisches Institut der Universität.

Ueber das Refraktions- und Dispersionsvermögen des Siliciums in seinen Verbindungen.

Von

Gino Abati.

(Auszug aus der Inaugural-Dissertation.)

Ausgeführt im Chemischen Institut der Universität Padua.

Das Studium des Refraktions- und Dispersionsvermögens des Siliciums in seinen Verbindungen ist wegen der grossen Analogie zwischen Kohlenstoff und Silicium sehr interessant. Bis jetzt aber wurden die Verbindungen des Siliciums von diesem Gesichtspunkte aus sehr wenig studiert. Ausser einigen Refraktionsbestimmungen in den Kieselsäurevarietäten zu physikalisch-mineralogischem Zwecke findet man in der Litteratur nur die Untersuchung des Siliciumchlorids von Haagen und Gladstone, des Siliciumbromids von Thorpe und des Kieselsäureäthylesters von Gladstone.

In der folgenden Tabelle sind die Resultate dieser Bestimmungen kurz zusammengefasst.

Substanz	Mol.-Gew.	Temperatur	Spezifisches Gewicht	μ_A	μ_D	μ_F	μ_H	R_A	$R-R_A$	Beobachter
I. $SiCl_4$	170	—	—	—	—	—	—	(45·93)	2·27	Haagen[1])
II. „	„	10·5°	1·504	1·4156	1·4207	—	1·4360	47·11	2·32	Gladstone
III. „	„	14·0	1·4987	1·4139	—	1·4248	1·4334	47·09	2·22	„
IV. $SiBr$	348	15·5	2·7906	1·5586	—	1·5794	1·5988	69·76	5·02	Thorpe
V. $Si(OC_2H_5)_4$	208	20·0	0·9320	1·3781	1.3821	—	1·3940	84·38	—	Gladstone

Berechnet man nun aus obigen Befunden für Linie A des Spektrums mit der n-Formel den Wert des Atom-Refraktionsvermögens des Siliciums, indem man als Refraktionskoëffizienten der Elemente die von Gladstone angegebenen Konstanten $C = 4·9$; $O = 2·9$; $Cl = 9·8$; $Br = 15·3$ annimmt, so ergeben sich folgende Werte:

[1]) Pogg. Ann. **131,** 117 (1867).

II. $SiCl_4 = 7{\cdot}93$; III. $SiCl_4 = 7{\cdot}91$; IV. $SiBr_4 = 8{\cdot}46$;
V. $Si(OC_2H_5)_4 = 7{\cdot}18$.

Wie sich schon aus den wenigen bisher untersuchten Verbindungen ergiebt, zeigt das Silicium bemerkenswerte Unterschiede in dem Atom-Refraktionsvermögen je nach den Elementen, mit denen es verbunden ist. Dieses Ergebnis könnte in dem Studium der chemischen Konstitution der Siliciumverbindungen interessante Anwendungen finden.

Die vorliegende Arbeit ist ein Versuch, einen Beitrag zu dieser Frage zu liefern. Zu diesem Zwecke wurden die Refraktionsbestimmungen des Siliciumchlorids und -bromids wiederholt und ausserdem das Siliciumäthyl, der Orthokieselsäuremethylester, der Orthokieselsäurepropylester, sowie die Lösung des Kieselsäurehydrats untersucht. Ferner wurde der Kieselsäurehexapropylester neu dargestellt und ebenfalls in den Bereich der Untersuchung gezogen.

Die Brechungsindices wurden für die Linien H_α, H_β, H_γ und D nach der Methode der kleinsten prismatischen Ablenkung mittels eines vortrefflichen Hildebrandschen Spektrometers (Eigentum des Prof. Nasini), der sich bis auf 5″ einstellen liess, gemessen.

Die spezifischen Gewichte sind bezogen auf Wasser von 4° und den luftleeren Raum gegeben. Für das lösliche Kieselsäurehydrat wurde das spezifische Refraktionsvermögen nach der bekannten Formel

$$R = R' \frac{100}{p} - R'' \frac{100 - p}{p}$$

berechnet, wo R die spezifische Refraktion der gelösten Substanz, nach der n-, bez. n_2-Formel berechnet, R' die Refraktion der Lösung, R'' diejenige des Lösungsmittels, p die Konzentration darstellt. Das Dispersionsvermögen wurde nach der Gladstoneschen Formel $\frac{\mu_{H_\gamma} - \mu_{H_\alpha}}{d}$ berechnet.

Für die Berechnung der Atom-Refraktionskoëffizienten des Siliciums dienten die folgenden Werte zur Grundlage:

Atom-Refraktionskoëffizienten für die Linie H_α	$\frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d}$	$\frac{\mu_{H_\alpha}^2 - 1}{(\mu_{H_\alpha}^2 + 2)\, d}$
Kohlenstoff, C	5·0	2·48
Wasserstoff, H	1·3	1·04
Alkoholischer Sauerstoff, O'	2·8	1·58
Aldehydischer Sauerstoff, O''	3·4	2·34
Chlor, Cl	9·8	6·02
Brom, Br	15·3	8·95

Siliciumchlorid, $SiCl_4$.

Das für diese Arbeit gebrauchte Siliciumchlorid wurde von der Kahlbaumschen Fabrik in Berlin bezogen; es war eine helle und farblose Flüssigkeit mit dem Siedepunkt 58°. Zur Refraktionsbestimmung wurde die genau bei 58° (Skala im Dampfe) übergehende Fraktion angewandt.

$$\mu_{H_\alpha} = 1{\cdot}41019 \qquad \mu_D = 1{\cdot}41257$$
$$\mu_{H_\beta} = 1{\cdot}41829 \qquad \mu_{H_\gamma} = 1{\cdot}42306$$

$$d_4^{22.9^0} = 1{\cdot}47556 \qquad \frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d} = 0{\cdot}277989 \qquad P\frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d} = 47{\cdot}258$$

$$\frac{\mu_{H_\gamma} - \mu_{H_\alpha}}{d} = 0{\cdot}008722 \qquad \frac{\mu_{H_\alpha}^2 - 1}{\left(\mu_{H_\alpha}^2 + 2\right) d} = 0{\cdot}167978 \qquad P\frac{\mu_{H_\alpha}^2 - 1}{\left(\mu_{H_\alpha}^2 + 2\right) d} = 28{\cdot}55$$

Refraktionsvermögen des Siliciums nach der Formel $\begin{cases} n = 8{\cdot}06 \\ n^2 = 4{\cdot}47. \end{cases}$

Siliciumbromid, $SiBr_4$.

Bezogen aus der Fabrik von Dr. H. König & Co. in Leipzig-Plagwitz; war hell und farblos, mit dem Siedepunkt (korrigiert) 153·4° bei 774·4 mm Druck (auf 0° reduziert).

$$\mu_{H_\alpha} = 1{\cdot}55820 \qquad \mu_D = 1{\cdot}56267$$
$$\mu_{H_\beta} = 1{\cdot}57410 \qquad \mu_{H_\gamma} = 1{\cdot}58370$$

$$d_4^{23.5^0} = 2{\cdot}77223 \qquad \frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d} = 0{\cdot}20135 \qquad P\frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d} = 70{\cdot}07$$

$$\frac{\mu_{H_\gamma} - \mu_{H_\alpha}}{d} = 0{\cdot}009198 \qquad \frac{\mu_{H_\alpha}^2 - 1}{\left(\mu_{H_\alpha}^2 + 2\right) d} = 0{\cdot}11632 \qquad P\frac{\mu_{H_\alpha}^2 - 1}{\left(\mu_{H_\alpha}^2 + 2\right) d} = 40{\cdot}48$$

Refraktionsvermögen des Siliciums nach der Formel $\begin{cases} n = 8{\cdot}87 \\ n^2 = 4{\cdot}68. \end{cases}$

Siliciumtetraäthyl, $Si(C_2H_5)_4$.

Wurde nach der Methode von Friedel und Crafts[1]) durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Siliciumchlorid in geschlossenem Rohr dargestellt.

Nach Angabe der Verfasser sollte die Reaktion nach dreistündigem Erhitzen auf 160° vollendet sein, aber nach dieser Zeit waren noch beträchtliche Mengen von unverändertem Siliciumchlorid und Zinkäthyl

---

[1]) Lieb. Ann. **127**, 31.

vorhanden, und die Reaktion war erst nach zwölfstündiger Erwärmung auf 170° vollendet.

Das Reaktionsprodukt wurde fraktioniert destilliert und die bei 150—160° siedende Portion von Spuren des Siliciumchlorids durch Schütteln der ätherischen Lösung mit Kalilauge befreit. Nach Trennung der ätherischen Lösung von der Lauge wurde der Äther abgedampft, die Flüssigkeit mit Chlorcalcium getrocknet, mittels fraktionierter Destillation rektifiziert und der von 152 — 154° übergehende Anteil verwendet.

Die Elementaranalyse gab folgende Resultate:

0·1524 g Substanz ergaben 0·3746 g CO^2 und 0·1855 g H^2O, entsprechend %

$C = 67{\cdot}03$ $H = 13{\cdot}52$

Berechnet für $Si(C_2H_5)_4$ %

$C = 66{\cdot}66$ $H = 13{\cdot}88$.

Die Bestimmungen des Brechungsvermögens wurden mit zwei aus zwei verschiedenen Darstellungen nach derselben Methode gewonnenen Proben von Siliciumäthyl gemacht: die oben angegebene Analyse wurde mit der zweiten Probe ausgeführt.

I.

$$\mu_{H_\alpha} = 1{\cdot}42479 \qquad \mu_D = 1{\cdot}42715$$
$$\mu_{H_\beta} = 1{\cdot}43325 \qquad \mu_{H_\gamma} = 1{\cdot}43826$$

$$d_4^{22.3^\circ} = 0{\cdot}76819 \qquad \frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d} = 0{\cdot}55297 \qquad P\frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d} = 79{\cdot}628$$

$$\frac{\mu_{H_\alpha}^2 - 1}{(\mu_{H_\alpha}^2 + 2)\,d} = 0{\cdot}33271 \qquad P\frac{\mu_{H_\alpha}^2 - 1}{(\mu_{H_\alpha}^2 + 2)\,d} = 47{\cdot}91$$

Atom-Refraktionsvermögen des Siliciums nach der Formel $\begin{cases} n = 13{\cdot}628 \\ n^2 = 7{\cdot}27. \end{cases}$

II.

$$\mu_{H_\alpha} = 1{\cdot}42389 \qquad \mu_D = 1{\cdot}42628$$
$$\mu_{H_\beta} = 1{\cdot}43221 \qquad \mu_{H_\gamma} = 1{\cdot}43721$$

$$d_4^{22.7^\circ} = 0{\cdot}7689 \qquad \frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d} = 0{\cdot}55129 \qquad P\frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d} = 79{\cdot}386$$

$$\frac{\mu_{H_\gamma} - \mu_{H_\alpha}}{d} = 0{\cdot}017323 \qquad \frac{\mu_{H_\alpha}^2 - 1}{(\mu_{H_\alpha}^2 + 2)\,d} = 0{\cdot}33179 \qquad P\frac{\mu_{H_\alpha}^2 - 1}{(\mu_{H_\alpha}^2 + 2)\,d} = 47{\cdot}777.$$

Atom-Refraktionsvermögen des Siliciums nach der Formel $\begin{cases} n = 13{\cdot}38 \\ n^2 = 7{\cdot}13. \end{cases}$

Tetramethylsilikat, $Si(OCH_3)_4$.

Dieser Ester wurde nach dem allgemeinen von Ebelmen[1]) und von Friedel und Crafts[2]) angegebenen Kieselsäureester-Darstellungsverfahren, nämlich durch Einwirkung von Methylalkohol auf Siliciumchlorid dargestellt. Mittels fraktionierter Destillation rein erhalten, hat er den Siedepunkt 120—122°.

Die Analyse gab folgende Resultate:

0·2093 g Substanz ergaben 0·240 g CO^2 und 0·1375 g H^2O_1 entsprechend %

$C = 31{\cdot}27$ $H = 7{\cdot}30$

Berechnet für $Si(OCH_3)_4$ %.

$C = 31{\cdot}57$ $H = 7{\cdot}89$

$\mu_{H_\alpha} = 1{\cdot}36597$ $\mu_D = 1{\cdot}36773$

$\mu_{H_\beta} = 1{\cdot}37177$ $\mu_{H_\gamma} = 1{\cdot}37509$

$$d_4^{22.0^0} = 1{\cdot}028037 \quad \frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d} = 0{\cdot}35598 \quad P\frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d} = 54{\cdot}109$$

$$\frac{\mu_{H_\gamma} - \mu_{H_\alpha}}{d} = 0{\cdot}00887127 \quad \frac{\mu^2_{H_\alpha} - 1}{\left(\mu^2_{H_\alpha} + 2\right)d} = 0{\cdot}21787 \quad P\frac{\mu^2_{H_\alpha} - 1}{\left(\mu^2_{H_\alpha} + 2\right)d} = 33{\cdot}09.$$

Atom-Refraktionsvermögen des Siliciums nach der Formel $\begin{cases} n = 7{\cdot}31 \\ n^2 = 4{\cdot}37. \end{cases}$

Tetraäthylsilikat, $Si(OC_2H_5)_4$.

Aus den von Gladstone aufgestellten Werten wurden die Brechungsindices für die Linie H_α und H_γ nach der Cauchyschen Formel $n = A + \frac{B}{\lambda^2}$ berechnet.

$A = 1{\cdot}3722$ $B = 0{\cdot}34348$

$\mu_{H_\alpha} = 1{\cdot}38017$ $\mu_D = 1{\cdot}38210$ $\mu_{H_\gamma} = 1{\cdot}39043$

$$d_4^{20.0^0} = 0{\cdot}9320 \quad \frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d} = 0{\cdot}4079 \quad P\frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d} = 84{\cdot}84$$

$$\frac{\mu_{H_\gamma} - \mu_{H_\alpha}}{d} = 0{\cdot}011008 \quad \frac{\mu^2_{H_\alpha} - 1}{\left(\mu^2_{H_\alpha} + 2\right)d} = 0{\cdot}24863 \quad P\frac{\mu^2_{H_\alpha} - 1}{\left(\mu^2_{H_\alpha} + 2\right)d} = 51{\cdot}71.$$

---

[1]) Lieb. Ann. **57**, 331. [2]) Lieb. Ann. **136**, 302.

Atom-Refraktionsvermögen des Siliciums nach der Formel $\begin{cases} n = 7{\cdot}64 \\ n^2 = 4{\cdot}75. \end{cases}$

Tetrapropylsilikat, $Si(OC_3H_7)_4$.

Wurde nach der oben angegebenen Methode aus Propylalkohol und Siliciumchlorid dargestellt. Bei dieser Reaktion entstehen, wie bei der Methylesterdarstellung, verschiedene Kieselsäureester; zur Reindarstellung des Tetrasilikats wurde die zwischen 225—250° übergehende Fraktion nochmals destilliert und der bei 225—227° übergehende Anteil zu den Bestimmungen verwendet.

Von dieser Substanz wurden drei verschiedene Elementaranalysen gemacht. Da die beiden ersten unbefriedigende Resultate lieferten, wurde die Flüssigkeit mit Chlorcalcium behandelt, um eventuelle Spuren von Propylalkohol zu entfernen, darauf destilliert und das Destillat zum dritten Male analysiert und zu den Refraktionsbestimmungen verwendet.

I. 0·2160 g Substanz ergaben 0·4361 g CO_2 und 0·1971 g H_2O,
II. 0·2036 g „ „ 0·4108 g CO_2 und 0·1954 g H_2O,
III. 0·1814 g „ „ 0·3652 g CO_2 und 0·1770 g H_2O,

entsprechend %:

I.	$C = 55{\cdot}06$	$H = 10{\cdot}14$
II.	$C = 55{\cdot}02$	$H = 10{\cdot}66$
III.	$C = 54{\cdot}90$	$H = 10{\cdot}84$

berechnet für $Si(OC_3H_7)_4$ %:

$C = 54{\cdot}54$ $H = 10{\cdot}60.$

$$\mu_{H_\alpha} = 1{\cdot}39957 \qquad \mu_D = 1{\cdot}40159$$

$$\mu_{H_\beta} = 1{\cdot}40636 \qquad \mu_{H_\gamma} = 1{\cdot}41024$$

$$d_4^{22.7^0} = 0{\cdot}9158 \qquad \frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d} = 0{\cdot}43630 \qquad P\frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d} = 115{\cdot}18$$

$$\frac{\gamma - \mu_{H_\alpha}}{d} = 0{\cdot}01165 \qquad \frac{\mu_{H_\alpha}^2 - 1}{(\mu_{H_\alpha}^2 + 2)\,d} = 0{\cdot}26444 \qquad P\frac{\mu_{H_\alpha}^2 - 1}{(\mu_{H_\alpha}^2 + 2)\,d} = 69{\cdot}81$$

Atom-Refraktionsvermögen des Siliciums nach der Formel $\begin{cases} n = 7{\cdot}58 \\ n^2 = 4{\cdot}61 \end{cases}$

Hexapropyldisilikat, $Si_2O(OC_3H_7)_6$.

Unter den Reaktionsprodukten bei der Einwirkung von Propylalkohol auf Siliciumchlorid war ausser dem Ortho-Ester eine beträchtliche Menge einer gegen 350° unter partieller Zersetzung siedenden Flüssigkeit. Diese wurde unter vermindertem Druck destilliert: man konnte so eine unter einem Druck von ca. 20 mm bei 195° siedenden Flüssigkeit isolieren.

Dieser Körper, der nach der Elementaranalyse ein Hexapropyldisilikat, homolog dem Hexamethyl- und Hexaäthyldisilikat, darstellte, ist eine dichte, helle, farblose Flüssigkeit, die vom Wasser nicht so leicht als die Orthosilikate zersetzt wird.

Die Analyse gab folgende Resultate:

0·1990 g Substanz ergaben 0·3725 g CO_2 und 0·1960 g H_2O, entsprechend %

$C = 51{\cdot}05$ $H = 9{\cdot}82$

berechnet für $Si_2O(OC_3H_7)_6$ %

$C = 50{\cdot}70$ $H = 9{\cdot}86$

Die Molekulargewichtsbestimmungen wurden nach kryoskopischer Methode in Benzollösung gemacht.

	Konzentration	Gefrierpunkts-erniedrigung	Depressions-koëffizient	Molekulardepression für $Si_2O(OC_3H_7)_6$
I.	1·027	0·11°	0·1071	45·62
II.	1·507	0·18°	0·1194	50·86

Molekulargewicht:

	gefunden:	berechnet für $Si_2O(OC_3H_7)_6$
I.	457	426
II.	410	

Die Bestimmungen des Brechungsvermögens gaben folgende Werte:

$$\mu_{H_\alpha} = 1{\cdot}40566 \qquad \mu_D = 1{\cdot}40759$$
$$\mu_{H_\beta} = 1{\cdot}41252 \qquad \mu_{H_\gamma} = 1{\cdot}41652$$

$$d_4^{22.6^0} = 0{\cdot}97694 \qquad \frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d} = 0{\cdot}41523 \qquad P\frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d} = 176{\cdot}88$$

$$\frac{\mu_{H_\gamma} - \mu_{H_\alpha}}{d} = 0{\cdot}0111163 \qquad \frac{\mu^2_{H_\alpha} - 1}{\left(\mu^2_{H_\alpha} + 2\right) d} = 0{,}25124 \qquad P\frac{\mu^2_{H_\alpha} - 1}{\left(\mu^2_{H_\alpha} + 2\right) d} = 107{\cdot}02$$

Atom-Refraktionsvermögen des Siliciums nach der Formel $\begin{cases} n = 6{\cdot}04 \\ n^2 = 3{\cdot}44 \end{cases}$

Kieselsaures Natrium und Kalium.

Um eine Idee von dem Werte des Refraktionsvermögens des Siliciums in diesen Verbindungen zu geben, werden die hier von Gladstone[1]) für kieselsaures Natrium und Kalium bestimmten Werte (1) angegeben, mit dem Bemerken, dass sie der Linie A entsprechen.

Refraktionswerte: Kieselsaures Kalium $= 31{\cdot}03$

„ Natrium $= 27{\cdot}28$

Wert von SiO^2 aus den löslichen Silikaten: 12·6.

Atom-Refraktion des Siliciums (für Linie A und nach n-Formel) $= 6{\cdot}8$.

---

[1]) Philosophical Transactions of the R. Society, B. **160** (1870).

Kolloidalkieselsäurehydrat, $Si(OH)_4$.

Wurde dargestellt mittels Dialysierung der aus kieselsaurem Natrium durch Versetzung mit Salzsäure entstandenen Kieselsäurelösung. Die Dialyse wurde fortgeführt, bis die Chlorreaktion vollständig verschwand.

Die Analyse ergab 0·4134 g SiO^2 für 31·3630 g der Lösung, nämlich eine Konzentration von 2·153 %, wenn auf Orthokieselsäurehydrat berechnet wird.

Refraktionsvermögen der Lösung;

$$\mu_{H_\alpha} = 1{\cdot}33205 \qquad \mu_D = 1{\cdot}33389$$
$$\mu_{H_\beta} = 1{\cdot}33800 \qquad \mu_{H_\gamma} = 1{\cdot}34139$$
$$d_4^{24.1^0} = 1{\cdot}004923 \qquad \frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d} = 0{\cdot}33042 \qquad \frac{\mu_{H_\gamma} - \mu_{H_\alpha}}{d} = 0{\cdot}0093355$$

für das Lösungsmittel (H_2O):

$$\mu_{H_\alpha} = 1{\cdot}33080 \qquad \mu_{H_\gamma} = 1{\cdot}34002$$
$$d_4^{24.1^0} = 0{\cdot}99730 \qquad \frac{\mu_{H_\alpha} = 1}{d} = 0{\cdot}33163 \qquad \frac{\mu_{H_\gamma} = \mu_{H_\alpha}}{d} = 0{\cdot}0092478$$

Aus diesen Werten werden die Werte für Kieselsäurehydrat mittels der am Anfang der Arbeit angegebenen Formel berechnet.

$$\frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d} = 0{\cdot}27543 \qquad P\frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d} = 26{\cdot}44 \qquad \frac{\mu_{H_\gamma} - \mu_{H_\alpha}}{d} = 0{\cdot}013376$$
$$\frac{\mu_{H_\alpha}^2 - 1}{\left(\mu_{H_\alpha}^2 + 2\right) d} = 0{\cdot}16892 \qquad P\frac{\mu_{H_\alpha}^2 - 1}{\left(\mu_{H_\alpha}^2 + 2\right) d} + 16{,}21$$

Berechnet man hieraus die Atomrefraktion für Silicium unter der Voraussetzung, dass in der Lösung Orthokieselsäurehydrat von der Formel $Si(OH)_4$ vorhanden, der Sauerstoff also in alkoholischer Form gebunden ist, so erhält man die Werte:

$$\text{nach der Formel} \begin{cases} n = 10{\cdot}04 \\ n^2 = 5{\cdot}73 \end{cases}$$

Nimmt man jedoch für das Kieselsäurehydrat die Formel $SiO_2 + 2H^2O$, indem man den Wert für zwei Moleküle Wasser (nach Brühl $= 5{\cdot}96$ für n und 3·6 für n^2) abzieht, erhält man für SiO^2 folgende Werte

$$\text{nach der Formel} \begin{cases} n = 14{\cdot}52 \\ n^2 = 8{\cdot}83 \end{cases}$$

Das hohe Atomrefraktionsvermögen des Siliciums in der kolloidalen Kieselsäure im Vergleich mit den Werten aus den Kieselsäureestern hängt möglicherweise mit der geringen Genauigkeit des Versuchs, ver-

ursacht durch die Thatsache, dass die Substanz in gelöstem Zustand und in einer sehr geringen Konzentration sich befand, zusammen. Die leichte Ausfällung der Gallerte bei den vielfachen für die Messung des Brechungsindex und des spezifischen Gewichts nötigen Manipulationen verhinderten die Ausführung der Untersuchung in viel konzentrierter Lösung.

Quarz.

Hat zwei Brechungsindices, je nachdem man den ordentlichen (ω) bezw. den ausserordentlichen (ε) Strahl betrachtet: weshalb man als mittleren Index das geometrische Mittel der beiden Indices nimmt. Die Werte der Indices für die ω- und ε-Strahlen sind von Macé de Lépinay[1]: der Wert für die Linie H_γ wurde nach der Cauchyschen Formel berechnet.

$$\mu_{H_\alpha}(m) = 1{\cdot}54641 \qquad \mu_D\ (m) = 1{\cdot}54875$$

$$\mu_{H_\beta}(m) = 1{\cdot}55432 \qquad \mu_{H_\gamma}(m) = 1{\cdot}55850$$

$$d_4^{0^\circ} = 2.65085 \qquad \frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d} = 0{\cdot}20612 \qquad P\frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d} = 12{\cdot}36$$

$$\frac{\mu_{H_\gamma} - \mu_{H_\alpha}}{d} = 0{\cdot}00456 \qquad \frac{\mu_{H_\alpha}^2 - 1}{(\mu_{H_\alpha}^2 + 2)\,d} = 0{\cdot}11952 \quad P\frac{\mu_{H_\alpha}^2 - 1}{(\mu_{H_\alpha}^2 + 2)\,d} = 7{\cdot}17{\cdot}$$

Atom-Refraktion des Siliciums nach der Formel $\begin{cases} n = 6{\cdot}76 \text{ für } O' - 5{\cdot}56 \text{ für } O'' \\ n^2 = 4{\cdot}01 \text{ für } O' - 2{\cdot}49 \text{ für } O''. \end{cases}$

Tridymit.

Diese in Formen des rhombischen Systems krystallisierte Varietät von natürlicher Kieselsäure, hat ein geringeres spezifisches Gewicht und Brechungsvermögen als Quarz.

Der Brechungsindex[2]) wurde nur für die Linie D untersucht; die Werte des Index und der Dichtigkeit sind mit den entsprechenden Werten des Quarzes verglichen.

Tridymit:	Quarz:
$\mu_D = 1{\cdot}476$	$\mu_D = 1{\cdot}54875$
$d = 2{\cdot}282 - 2{\cdot}326$	$d_4^{0^\circ} = 2{\cdot}65085$

Trotzdem man aus dem Tridymit keinen sehr genauen Wert wegen der verschiedenen Dichtigkeitswerte erhalten kann, geht dennoch aus

---

[1]) Landolt-Börnstein, Tabellen S. 398.

[2]) Mallard, Bull. de la Société franç. de Min. **13**, 161.

den folgenden Werten die Ähnlichkeit der Molekularrefraktion, bezw. der Siliciumsrefraktion in den beiden Körpern deutlich hervor:

Tridymit:	Quarz:
$(n) = 0{\cdot}2065$	$(n) = 0{\cdot}20702$
$P(n) = 12{\cdot}39$	$P(n) = 12{\cdot}42.$

Edler Opal.

Der edle Opal ist der reinste unter den Varietäten der amorphen und verschiedene Mengen Wasser enthaltenden Kieselsäure.

Zwei Proben von 10 proc. Wasser enthaltendem edlen Opal[1]) hatten die Dichtigkeit: $d = 2{\cdot}1$ und $d = 2{\cdot}2$ bei gewöhnlicher Temperatur, bezw. folgende Brechungsindices für das mittlere Rot: $\mu_r = 1{\cdot}442$ und $\mu_r = 1{\cdot}446$.

Auch bei diesem Körper kann man nur aproximative Werte erhalten, jedoch merkt man trotzdem, dass das Refraktionsvermögen des Siliciums wenig verschieden von den bei Quarz und Tridymit entsprechenden Werten ist.

So findet man, wenn das Mittel der oben angeführten Werte für Brechungsindex und spezifisches Gewicht, und als Brechungsindex des Wassers der Index für die Linie B des Spektrums und bei 15° genommen wird, folgende Werte:

$$d\,(m) = 2{\cdot}15 \qquad \mu_r\,(m) = 1{\cdot}444 \qquad \text{für das Wasser } \mu_B = 1{\cdot}33095$$

$$\frac{\mu_r - 1}{d} = 0{\cdot}20651 \text{ für den Opal} \quad (n) = 0{\cdot}1927 \text{ (für } SiO_2) \quad P(n) = 11{\cdot}56.$$

Substanz	Formel	Mol.-Gew.	t	Spezif. Gewicht	μ_{H_α}	μ_D	μ_{H_β}
Siliciumchlorid	$SiCl_4$	170	22·9	1·47556	1·41019	1·41257	1·41829
Siliciumbromid	$SiBr_4$	348	23·5	2·77222	1·55820	1·56267	1·57410
Siliciumäthyl (I)	$Si(C_2H_5)^4$	144	22·3	0·76819	1·42479	1·42715	1·43325
" (II)	"	"	22·7	0·76890	1·42389	1·42628	1·43221
Methylsilikat	$Si(OCH^3)^4$	152	22·0	1·02804	1·36597	1·36773	1·37177
Äthylsilikat	$Si(OC_2H_5)^4$	208	20·0	0·9320	1·38017 (berechn.)	1·38210	—
Propylsilikat	$Si(OC_3H_7)^4$	264	22·7	0·91580	1·39957	1·40159	1·40636
Hexapropyldisilikat	$Si_2O(OC_3H_7)^6$	426	22·6	0·97694	1·40566	1·40759	1·41252
Kolloïdal-Kieselsäurehydrat	$Si(OH)^4$	96	24·1	1·00492	1·33205	1·33389	1·33800
Quarz	SiO^2	60	0·0	2·65085	1·54641	1·54875	1·55432
Tridymit	SiO^2	60	15	2·304 (m.)	—	1·476 (m.)	—
Edler Opal	90% SiO^2 10% H^2O	60	15	2·150 (m.)	1·444 (n_r) (m.)	—	—

[1]) Des Cloizeaux-Traité de Minéralogie.

Aus der Betrachtung der untenstehenden Resultate ergiebt sich, dass der Wert der Refraktionskonstanten nicht allein von der Konstitution und dem Kombinationstypus der Verbindung bedingt ist, sondern dass er in hohem Masse von der Natur der in der Verbindung vorkommenden Elemente abhängig ist.

Bei den Verbindungen des Typus SiX_4 wird das Atomrefraktionsvermögen des Siliciums gradweise grösser, je nachdem die Substituenten alkoholische Radikale, Chlor, Brom, Alkyl sind: auf die bei Hydroxyl gefundenen Werte darf man, wie schon bemerkt wurde, keinen grossen Wert legen, weil die untersuchte Kolloidalkieselsäure zu verdünnt war. Der höchste Wert wurde bei Siliciumäthyl gefunden, und scheint dies mit der allgemeinen von Ghira[1]) gefundenen Gesetzmässigkeit, dass die Elemente bei den organometallischen Verbindungen das höhere Refraktionsvermögen zeigen, in Beziehung zu stehen.

Ein besonderes Interesse hat die Vergleichung der Molekularrefraktion der zwei Propylsilikate: die Atomrefraktion des Siliciums ist hier verschieden, nämlich bedeutend geringer bei dem Disilikat (6·04) als bei dem Orthosilikat (7·58). Es ist zu vermuten, dass diese Verminderung mit dem Vorhandensein der Gruppe $\equiv Si\text{-}O\text{-}Si \equiv$ zusammenhängt, und stimmt dies mit den von Nasini bei den Oxyverbindungen des Schwefels gefundenen Ergebnissen überein.

Die spezifische Dispersion ist der spezifischen Refraktion analog: sie steigt vom Chlorid zum Bromid, und hat den höchsten Wert bei

μ_{H_γ}	$\frac{\mu_{H_\alpha}-1}{d}$	$P\frac{\mu_{H_\alpha}-1}{d}$	$\frac{\mu^2_{H_\alpha}-1}{(\mu^2_{H_\alpha}+2)d}$	$P\frac{\mu^2_{H_\alpha}-1}{(\mu^2_{H_\alpha}+2)d}$	$\frac{\mu_{H_\gamma}-\mu_{H_\alpha}}{d}$	Atom-Refraktion des Siliciums nach n	n^2
1·42306	0·27799	47·26	0·16798	28·55	0·00872	8·06	4·47
1·58370	0·20135	70·07	0·11632	40·48	0·00920	8·87	4·68
1·43826	0·55297	79·62	0·33271	47·91	—	13·62	7·27
1·43721	0·55129	79·38	0·33179	47·77	0·01732	13·38	7·13
1·37509	0·35598	54·11	0·21787	33·09	0·00887	7·31	4·37
1·39043 (berechn.)	0·4079	84·84	0·24863	51·71	0·01101	7·64	4·75
1·41024	0·43630	115·18	0·26444	69·81	0·01165	7·58	4·61
1·41652	0·41523	176·88	0·25124	107·02	0·01112	6·04	3·44
1·34139	0·27543	26·44	0·16892	16·21	0·01338	10·04	5·73
1·55850 (berechn.)	0·20612	12·36	0·11952	7·17	0·00456	6·76	4·01
—	0·20650	12·39	0·12242	7·34	—	6·79	4·18
—	0·19270	11·56	0·11454	6·87	—	5·96	3·71

[1]) Gazz. chim. italiana (5) **24**, 324 (1894).

dem Siliciumäthyl; ebenso bei den Orthokieselsäureestern vom Methylsilikat zum Äthyl-, zum Propylsilikat. Wenn die Werte der Propylsilikate verglichen werden, so findet man dasselbe Verhältnis wie bei dem Refraktionsvermögen; die spezifische Dispersion ist kleiner bei dem Disilikat als bei dem Orthosilikat.

Aus den Formeln n und n^2 erhält man analoge Ergebnisse, weshalb sie beide mit gleicher Berechtigung angewandt werden können.

Bevor ich diesen Beitrag schliesse, erfülle ich die angenehme Pflicht, Herrn Dr. G. Carrara hier meinen Dank dafür auszusprechen, dass er mir bei den Untersuchungen mit Rat und Hilfe beigestanden hat.

Nachtrag zu meiner Arbeit: „Theorie des Reststromes, den man bei polarisierten Elektroden beobachtet“.

Von

Ernst Salomon.

(Aus dem Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie zu Göttingen.)

In meiner Arbeit „Theorie des Reststromes etc.[1])“ habe ich nach den mir von Herrn Professor Nernst angegebenen Prinzipien zur Berechnung der Intensität des Reststromes drei Gleichungen aufgestellt, welche als Unbekannten die Stromintensität i und die Konzentrationen des Metallsalzes an den beiden Elektroden C_1 und C_2 enthielten. Die erste dieser Gleichungen lautete:

$$i = \frac{D.(C_2 - C_1)}{\varepsilon} \cdot \frac{q}{l}.$$

Hierin bedeutet D die Menge des Elektrodenmetalles, welche in der Sekunde durch den Querschnitt eines Quadratcentimeters wandert, wenn pro cm das Gefälle der Konzentration 1 ist. ε ist das elektrochemische Äquivalent des Metalles, C_1 und C_2 die Konzentrationen an den Elektroden ausgedrückt in gr pro cm^3. q und l sind Querschnitt und Länge der Strombahn.

Wie sich nachträglich herausgestellt hat, sind bei der numerischen Auswertung dieser Gleichung verschiedene Fehler unterlaufen. Ich will im folgenden versuchen, diese Versehen, sowie einige Ungenauigkeiten in der Begründung der Theorie des Reststromes richtig zu stellen.

Der Diffusionskoëffizient eines binären Elektrolyten berechnet sich nach Nernst[2]) zu:

$$D = \frac{0.0475}{8{\cdot}64 \,.\, 10^4} \cdot 10^7 \frac{u v}{u + v},$$

μ und v, die Beweglichkeiten der Ionen, sind in unserem Falle gleich zu setzen. Dann wird:

---

[1]) Diese Zeitschr. **24**, 55 (1897).

[2]) Diese Zeitschr. **2**, 613 (1888).

$$D = 2 \cdot 75 . u.$$

ε, die vom Strom 1 (gemessen in absolutem Masse) zur Abscheidung gebrachte Metallmenge, ist $= \frac{M}{9654}$, worin M das Atomgewicht des Metalles bedeutet.

Um die Konzentrationen in der üblichen Weise durch Anzahl g Mol pro cm³ auszudrücken, müssen wir setzen:

$$C_2 - C_1 = M(c_2 - c_1).$$

Setzt man diese Werte in obige Gleichung ein und berücksichtigt schliesslich noch, dass i (absolutes Mass) $= 10\ I$ (Ampère) ist, so findet man für die Intensität des Reststromes, ausgedrückt in Ampère, die Gleichung:

$$I = 27{\cdot}5 \cdot u \cdot \frac{9654}{M} \cdot M(c_2 - c_1) \cdot \frac{q}{l},$$

$$I = 2{\cdot}66 . 10^5 . u(c_2 - c_1) \cdot \frac{q}{l}$$

Bei der Ableitung dieser Formel war gesagt worden: Ein stationärer Zustand wird sich herstellen, wenn die vom Strom transportierte Metallmenge gleich der in derselben Zeit durch das Diffusionsgefälle in entgegengesetzter Richtung getriebenen Metallmenge ist. Dieser Satz ist falsch, da Strom und Diffusionsgefälle das Metall in gleicher Richtung transportieren.

In einer brieflichen Mitteilung giebt Herr Professor Dr. H. Jahn in Berlin, der mich in der liebenswürdigsten Weise auf die in meiner Arbeit enthaltenen Fehler aufmerksam gemacht hat, eine strengere Ableitung der Theorie des Reststromes, die ich mit seiner gütigen Erlaubnis hier folgen lasse.

Bleiben wir bei dem früher eingehend untersuchten Fall der Elektrolyse von Silbernitrat in Kaliumnitrat zwischen Silberelektroden.

Es sei für die Silberionen die Konzentration c, die Beweglichkeit U, für die Kaliumionen die Konzentration c', die Beweglichkeit U', für die NO_3-Ionen die entsprechenden Grössen c'' und V. Bezeichnet man mit φ das Potential der gesamten freien Elektrizität, mit $\pm\ \varepsilon$ die elektrostatische Ladung eines einwertigen Ion, so beträgt die während der Zeiteinheit durch den Querschnitt q getriebene Anzahl der einzelnen Ionen:

$$Ag\text{-Ionen:}\quad q\left[URT\frac{dc}{dx} + \varepsilon Uc\,\frac{d\varphi}{dx}\right] = d_1$$

$$K\text{-Ionen:}\quad q\left[U'RT\frac{dc'}{dx} + \varepsilon U'c'\,\frac{d\varphi}{dx}\right] = d_2$$

$$NO_3\text{-Ionen: } q\left[VRT\frac{dc''}{dx'} - \varepsilon V c'' \frac{d\varphi}{dx'}\right] = d_3$$

Die Bedingungsgleichungen für den stationären Zustand sind dann:

$$d_1 = pI, \quad d_2 = 0, \quad d_3 = 0,$$

wenn I die Intensität des Reststromes, p die Anzahl der während der Zeiteinheit durch die Stromeinheit abgeschiedenen Silberionen bezeichnet.

Setzen wir:

$$\frac{p}{URT.q} = \alpha,$$

so erhalten wir also für den stationären Zustand die drei Bedingungsgleichungen:

$$\frac{dc}{dx} + \frac{\varepsilon}{RT} c \frac{d\varphi}{dx} = \alpha I \tag{1}$$

$$\frac{dc'}{dx} + \frac{\varepsilon}{RT} c' \frac{d\varphi}{dx} = 0, \tag{2}$$

$$\frac{dc''}{dx} - \frac{\varepsilon}{RT} c'' \frac{d\varphi}{dx} = 0. \tag{3}$$

Berücksichtigt man, dass $c + c' = c''$ ist, so erhält man durch Addition der beiden ersten Gleichungen:

$$\frac{dc''}{dx} + \frac{\varepsilon}{RT} c'' \frac{d\varphi}{dx} = \alpha I. \tag{4}$$

Addiert man hierzu die Gleichung (3), so ergiebt sich:

$$\frac{dc''}{dx} = \frac{\alpha I}{2c},$$

und daraus:

$$c'' = \frac{\alpha I x}{2} + \text{Konst.}$$

Setzt man für die Kathode $(x = 0)$ $c'' = c_1''$, so bekommt man den Wert der Konstanten: $\text{Konst.} = c_1''$.

Es ist also:

$$c'' = \frac{\alpha I x}{2} + c_1''. \tag{5}$$

Durch Subtraktion der Gleichung (3) von Gleichung (4) erhält man unter Berücksichtigung der Gleichung (5):

$$\frac{d\varphi}{dx} = \frac{RT}{\varepsilon} \cdot \frac{1}{x + \frac{2c_1''}{\alpha I}}. \tag{6}$$

Diesen Wert führt man in die Gleichung (1) ein:

$$\frac{dc}{dx} + \frac{c}{x + \frac{2c_1''}{\alpha I}} = \alpha I.$$

Diese Differentialgleichung muss von $x = 0$ bis $x = l$ integriert werden, wodurch man erhält:

$$c = \frac{\alpha I x}{2} + \frac{c_1'' x}{x + \frac{2c_1''}{\alpha I}} + \frac{\text{konst.}}{x + \frac{2c_1''}{\alpha I}}. \tag{7}$$

Setzt man für $x = 0 \quad c = c_1$

$x = l \quad c = c_2,$

so erhält man durch Elimination der Konstanten und unter Vernachlässigung des in Bezug auf I quadratischen Gliedes:

$$I = \frac{2c_1''(c_1 - c_2)}{\alpha l (c_2 - c_1'')},$$

oder, da der Voraussetzung gemäss c_2 gegen c_1'' sehr klein ist:

$$I = \frac{1}{\alpha l} \cdot (c_2 - c_1). \tag{I}$$

Dies ist die erste Gleichung zur Berechnung der Intensität des Reststromes.

Eine zweite Gleichung ist gegeben durch die Nernstsche Formel für die elektromotorische Kraft der Konzentrationskette:

$$\varepsilon = 0.058 \log \frac{c_2}{c_1}. \tag{II}$$

Die dritte Gleichung schliesslich, die zur Berechnung von I erforderlich ist, erhält man in folgender Weise. Bezeichnet c_0 die mittlere Konzentration der Ag-Ionen in der Lösung, so haben wir:

$$c_0 = \frac{1}{l} \int_{x=0}^{x=l} c\,dx.$$

Führen wir hierin für c den durch Gleichung (7) gegebenen Wert ein und berücksichtigen, dass

$$\text{konst.} = \frac{2c_1 . c_1''}{\alpha I}$$

ist, was man erhält, wenn man in Gleichung (7) $x = 0$, $c = c_1$ einsetzt, so wird:

$$c_0 = \frac{1}{l} \int_{x=0}^{x=l} \left\{ \frac{\alpha I x}{2} + \frac{c_1'' x}{x + \frac{2c_1''}{\alpha I}} + \frac{2c_1 . c_1''}{\alpha I \left(x + \frac{2c_1''}{\alpha I}\right)} \right\} dx.$$

Die Integration ergiebt:

$$c_0 = \frac{1}{l}\int\limits_{x=0}^{x=l} \frac{\alpha I x^2}{4} + c_1''\left\{x - \frac{2c_1''}{\alpha I}\ln\left(x + \frac{2c_1''}{\alpha I}\right)\right\} + \\ + \frac{2c_1''c_1}{\alpha I}\ln\left(x + \frac{2c_1''}{\alpha I}\right).$$

Führt man die Grenzen ein, so erhält man, wenn man den Logarithmus entwickelt und die Reihe bei dem quadratischen Gliede abbricht:

$$c_0 = \frac{\alpha I l}{4}\left(2 - \frac{c_1}{c_1''}\right) + c_1.$$

Da nun c_1'' sehr gross gegen c_1 ist, so kann $\frac{c_1}{c_1''}$ gegen 2 vernachlässigt werden, wodurch sich ergiebt:

$$c_0 = c_1 + \frac{\alpha I l}{2}. \qquad \text{(III)}$$

Die drei Gleichungen zur Berechnung der Intensität des Reststromes lauten also:

$$I = \frac{1}{\alpha l}(c_2 - c_1), \qquad \text{(I)}$$

$$\varepsilon = 0{\cdot}058 \log \frac{c_2}{c_1}, \qquad \text{(II)}$$

$$c_0 = c_1 + \frac{\alpha I l}{2}. \qquad \text{(III)}$$

Durch Substitution des aus Gleichung (III) folgenden Wertes von c_1 in die beiden ersten Gleichungen ergiebt sich:

$$I = \frac{1}{\alpha l}\cdot\left(c_2 - c_0 + \frac{\alpha I l}{2}\right)$$

$$c_2 = \left(c_0 - \frac{\alpha I l}{2}\right).10^{\frac{\varepsilon}{0.058}}.$$

Aus diesen beiden Gleichungen folgt dann schliesslich:

$$I = \frac{1}{\alpha l}\cdot 2c_0\left\{\frac{10^{\frac{\varepsilon}{0.058}} - 1}{10^{\frac{\varepsilon}{0.058}} + 1}\right\}.$$

Die Konstante α war gegeben durch die Gleichung:

$$\alpha = \frac{p}{URT.q}.$$

Nehmen wir als Versuchstemperatur 18°, so haben wir zu setzen:

$$T = 291$$
$$R = 826.10^5$$

$$U = \frac{110{\cdot}2 . u}{9654} . 10^{-8}$$

$$p = \frac{1}{9654}.$$

Dies ergiebt für α den Wert:

$$\alpha = \frac{1}{2{\cdot}66 . u . q . 10^5}.$$

Durch Einsetzen dieses Wertes in die obige Gleichung wird:

$$I = 2{\cdot}66 . 10^5 . u . 2 c_0 \left\{ \frac{10^{\frac{\varepsilon}{0.058}} - 1}{10^{\frac{\varepsilon}{0.058}} + 1} \right\}.$$

In dem Falle der Elektrolyse des Silbernitrats zwischen Silberelektroden ist zu setzen: $u = 52{\cdot}10^{-7}$. Dann wird:

$$I = 1{\cdot}38 \cdot \frac{q}{l} \cdot 2 c_0 \left\{ \frac{10^{\frac{\varepsilon}{0.058}} - 1}{10^{\frac{\varepsilon}{0.058}} + 1} \right\}. \tag{I}$$

Die in meiner Arbeit für diesen Fall abgeleitete Formel lautete

$$I = 21{\cdot}67 \cdot \frac{q}{l} \cdot 2 c_0 \left\{ \frac{10^{\frac{\varepsilon}{0.058}} - 1}{10^{\frac{\varepsilon}{0.058}} + 1} \right\}. \tag{II}$$

Als ich diese Gleichung der experimentellen Prüfung unterzog, ergab sich eine so überraschende Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Werten, dass ich meine Formel ohne weiteres als richtig ansah und mich in der Folgezeit ganz darauf beschränkte, weiteres experimentelles Material zur Prüfung der Theorie beizubringen. Wie man sieht, kann nach nunmehriger Richtigstellung des Zahlenfaktors von einer Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment nur noch in Bezug auf den Verlauf der Funktion $I = f(E)$ die Rede sein. Die absoluten Werte der Intensität des Reststromes, nach der neuen Formel berechnet, sind ca. 15mal so klein als die früher berechneten. Ich habe einen Teil meiner Versuche unter teilweise veränderten Bedingungen wiederholt, fand aber in den Grenzen der, wie schon früher gesagt, nicht unerheblichen Versuchsfehler völlige Übereinstimmung mit meinen in der ersten Abhandlung publizierten Resultaten, wie die folgende Tabelle beweist. Unter $I_{1\,\text{ber.}}$ finden sich die nach der früheren Formel, unter $I_{2\,\text{ber.}}$ die nach der richtiggestellten Formel berechneten Werte.

c_0 (Anzahl g-Mol des $AgNO_3$ pro cm³) = 6·2.10−7.

$$\frac{q}{l} = 0{\cdot}26.$$

E	$I_{beob.}$	I_1 ber.	I_2 ber.
0·02 Volt	20·7.10−7 Amp.	26·35.10−7 Amp.	1·68.10−7 Amp.
0·03	29·4	37·13	2·36
0·04	42·7	45·92	2·92
0·05	58·8	52·64	3·35
0·06	60·2	57·68	3·67
0·07	59·5	61·32	3·91
0·08	60·3	63·89	4·06
0·09	68·8	65·52	4·17

Die Übereinstimmung zwischen den beobachteten Werten und den nach Formel I berechneten ist in die Augen fallend.

Um ganz sicher zu gehen, hat schliesslich auf meine Veranlassung unabhängig von mir Herr stud. Garrard im hiesigen Institut einige Messungen der Intensität des Reststromes angestellt. Ich lasse hier eine der von ihm erhaltenen Versuchsreihen folgen.

$$c_0 = 13{\cdot}10^{-7};\ \frac{q}{l} = 0{\cdot}26.$$

E	$I_{beob.}$	I_1 ber.	I_2 ber.
[0·02 Volt	2·5.10−6 Amp.	5·5 .10−7 Amp.	0·35.10−6 Amp.]
0·04	11·3	7·2	0·61
0·05	15·3	11·15	0·71
0·06	17·1	12·16	0·78
0·07	16·8	12·95	0·83
0·08	20·4	13·46	0·86
0·09	19·1	13·84	0·88
[0·10	42·9	14·10	0·90]

Auch aus dieser Tabelle ist ersichtlich, dass wenigstens in einem bestimmten Gebiet Formel (I) die Beobachtungen annähernd richtig wiedergiebt, während dies bei Formel (II) auch nicht im entferntesten der Fall ist.

Nach allem Vorhergesagten sehe ich mich schliesslich zu der Annahme genötigt, dass die von mir früher konstatierte und jetzt bestätigt gefundene Übereinstimmung zwischen Beobachtung und falscher Berechnung die Folge eines eigentümlichen Zufalles ist. Wodurch sich die ausserordentlich grossen Abweichungen zwischen den wirklichen theoretischen Werten und den experimentell gefundenen erklären lassen, kann ich einstweilen nicht sagen. Bis hierin Klarheit geschaffen ist, kann man wohl meiner früheren Gleichung einigen Wert als empirischer Formel nicht absprechen, da sie in ziemlich weiten Grenzen die Beobachtungen wiedergiebt. Mit der neuen Formel bleibt einstweilen nur die Übereinstimmung im Verlauf der Funktion $I = f(E)$ bestehen.

Referate.

22. Über Beziehungen zwischen dem Schmelzpunkt von Mineralien, ihrer Zonenstruktur und Ausscheidungsfolge in Ergussgesteinen. Temperatur der Laven von R. Brauns (Miner. u. petr. Mitteil. **17,** 485—491. 1897). Gegenüber anderen Darlegungen macht der Verf. darauf aufmerksam, dass der Schmelzpunkt eines isolierten Minerals nur insofern im Zusammenhange mit der Temperatur der Schmelze, aus der es sich abgeschieden hat, steht, als die letztere nicht höher als der Schmelzpunkt sein kann. Sie kann dagegen und wird auch im allgemeinen mehr oder weniger erheblich unterhalb der Schmelztemperatur liegen, da es von der Beschaffenheit der Mutterlauge abhängen wird, bei welcher Temperatur die feste Form mit ihr im Gleichgewicht stehen wird. Man braucht auch nicht zu erwarten, dass die Reihenfolge der Ausscheidung, wie Becke dies in einzelnen Fällen nachgewiesen hat, die abnehmende der Schmelzpunkte sein muss, vielmehr kann auch die „Löslichkeit" des festen Minerals in der Schmelze einen wesentlichen Anteil haben.

Hierzu ist zu bemerken, dass eine Nichtmischbarkeit silikatischer Schmelzen in flüssigem Zustande, wie Öl und Wasser, nicht vorhanden zu sein scheint; es handelt sich vielmehr nur um die Erscheinungen, welche flüssige homogene Gemenge bei der Ausscheidung von Krystallen ergeben. Hierbei wird allerdings entsprechend den auch vom Verf. angeführten Versuchen von Küster der von Becke aufgestellte Satz für isomorphe Stoffe verschiedener Zusammensetzung und verschiedenen Schmelzpunktes Geltung haben. Eine andere, und wie dem Ref. scheint, sehr wichtige Frage ist die der möglichen Überkaltung. Bei den grossen Massen, um die es sich hier handelt, dürfte es einen ungemein grossen Einfluss auf das Ergebnis des Erstarrungsvorganges haben, welche feste Formen mit der Schmelze in Berührung sind, und es ist durchaus möglich und wahrscheinlich, dass solche Mineralien, die in der vorhandenen Schmelze den höchsten Schmelzpunkt haben, gegebenen Falls keineswegs zur Ausscheidung kommen, wenn es an entsprechenden Keimen fehlt. Vielmehr wird bei völligem Ausschluss von Keimen das Mineral zuerst auftreten, dessen Metastabilitätsgrenze (**22,** 302) zuerst erreicht wird. *W. O.*

---

23. Die Dielektrizitätskonstanten gewisser organischer Stoffe bei und über der Temperatur der flüssigen Luft von J. Dewar und J. A. Fleming (Proc. Roy. Soc. **61,** 358—367. 1897). Im Falle des Glycerins und des Äthylalkohols haben die Verf. schon früher (**24,** 555 u. 561) eine bedeutende Verminderung der bei gewöhnlicher Temperatur sehr grossen Dielektrizitätskonstante gefunden, wenn man mit der Temperatur in die Nähe von — 180° heruntergeht. Ähnliche Verhältnisse zeigen sich bei Ameisensäure, Methylalkohol, Amylalkohol, Aceton, Chinolin, Tetraäthylammoniumhydroxyd, Phenol. Alle diese Stoffe besitzen bei

— 185° Konstanten, die sich um Werte von 2·5 herum bewegen. Bei steigender Temperatur wurden ziemlich mannigfaltige Verhältnisse beobachtet. *W. O.*

---

24. Die Dielektrizitätskonstanten von Metalloxyden, die in Eis gelöst oder verteilt sind bei der Temperatur der flüssigen Luft. — Weitere Beobachtungen über die Dielektrizitätskonstanten gefrorener Elektrolyte bei und über der Temperatur der flüssigen Luft von J. Dewar und J. A. Fleming (Proc. Roy. Soc. **61,** 368—380 und 381—396. 1897). Die Ergebnisse der hier beschriebenen Versuche entsprechen denen, über die früher (**24,** 560) berichtet worden ist. Da indessen inzwischen durch Abegg auf die Möglichkeit einer bedeutenden Fehlerquelle in der Methode der Verfasser hingewiesen wurde (**25,** 190) kann vorläufig auf die Mitteilung der Einzelheiten verzichtet werden.

W. O.

---

25. Eine Methode, Marken und Teilstriche auf Glas hell auf dunklem Grunde sichtbar zu machen von F. F. Martens (Zeitschr. f. Instrumentenkunde **17,** 289—301. 1897). Die Methode besteht darin, dass man eine Schmalseite der Glasplatte, auf der sich die eingeätzten oder mit dem Diamant gezogenen Striche befinden, eben schleift und poliert, und von dieser Seite ein Lichtbündel in das Innere des Glases schickt. Dann kann wegen der totalen Reflexion an glatten Stellen des Glases kein Licht austreten, wohl aber erscheinen die Linien, die das Licht zerstreuen, hell auf dunklem Grunde. Die Erscheinung ist am besten, wenn die hellen Striche durch das Glas gesehen werden.

Der Verf. beschreibt eine (von Schmidt und Haensch zu beziehende) Einrichtung von Skalen zur Ablesung mit Fernrohr und Spiegel, sowie eine Fädenbeleuchtung in Fernrohrokularen, die auf der Anwendung dieses Verfahrens beruhen. Auch gewährt es die Möglichkeit, Konkavspiegel auf ihre Güte zu untersuchen.

W. O.

---

26. Untersuchungen über die spezifische Drehung des β-Glutin von F. Framm (Archiv f. d. ges. Physiologie **68,** 144—167. 1897). Durch viertägiges Erhitzen reinster Gelatine in der Druckflasche wurde β-Glutin (das in der Kälte nicht mehr gerinnt) erzeugt und durch mehrfaches Fällen mit Alkohol gereinigt. Die Substanz enthielt 1·4 bis 2% Asche, und die verschiedenen Präparate zeigten etwas verschiedene Drehung. Die vergleichenden Versuche wurden immer mit dem gleichen Präparate ausgeführt, so dass diese Verschiedenheit keinen wesentlichen Einfluss auf den allgemeinen Charakter der Ergebnisse haben wird.

Zunächst wurde ermittelt, dass die Lösungen keine Birotation zeigen; die spezifische Drehung war unmittelbar nach dem Lösen — 229°, nach längerem Stehen und folgendem Aufkochen — 228°. Mit der Verdünnung von 5 Prozent auf 1 Prozent nimmt die spezifische Drehung ab. Alkohol drückt die Drehung gleichfalls herunter, ebenso Methylalkohol; doch wirken beide nicht entsprechend ihrem Molekulargewicht. Neutralsalze vermindern gleichfalls die Drehung, und zwar wirken verschiedene Chloride in äquivalenten Mengen gleich stark. Die Wirkung nimmt mit der Konzentration zu, sie erreicht ihren endgültigen Wert alsbald nach der Herstellung der Mischung; auch Kochen ändert die Drehung nicht mehr. Sulfate sind ohne Wirkung auf die Drehung, Nitrate wirken ähnlich

wie Chloride, nur etwas stärker. Äquivalente Mengen Chlor-, Brom- und Jodkalium wirken verschieden, und zwar zunehmend mit zunehmendem Molekulargewicht. Wird die Drehung erst durch konzentrierte Salzlösung stark vermindert, und wird sodann durch Verdünnen mit Wasser auf eine kleinere Konzentration übergegangen, so stellt sich die dieser Konzentration entsprechende Drehung ein; der Einfluss der Salze besteht also nicht in einer dauernden Änderung des Glutins. Säuren wirken in gleicher Weise wie Neutralsalze vermindernd; doch ist bei äquimolekularen Mengen der Einfluss verschieden; er nimmt in der Reihenfolge: Salzsäure, Schwefelsäure, Essigsäure, Phosphorsäure ab, einigermassen, aber nicht genau der Verschiedenheit des Dissociationsgrades entsprechend. Wurde die schwefelsäurehaltige Lösung mit Alkali neutralisiert, so konnte, da Sulfate die Drehung nicht ändern, erwartet werden, dass die Wirkung der Schwefelsäure aufgehoben würde. Dies war aber nicht der Fall, die Drehung blieb kleiner. Indessen ist hier nicht alles in Ordnung; wurde eine durch Nentralisieren von Kali mit Schwefelsäure hergestellte Sulfatlösung benutzt, so zeigte sie einen Einfluss auf die Drehung, während eine aus Kaliumsulfat hergestellte übereinstimmende Lösung einen solchen Einfluss nicht zeigte. Da sonst nie eine Verschiedenheit zwischen den auf verschiedenen Wegen gewonnenen Salzlösungen beobachtet worden ist, so hat diese Erscheinung ein besonderes Interesse, falls sie nicht auf irgend ein Versehen zurückzuführen ist.

Die Wirkung der Salzsäure ist gleich der einer äquivalenten Lösung eines Alkalichlorids. Bei steigender Temperatur nimmt der Einfluss stark zu.

Von den Alkalien wirkt Ammoniak sehr wenig, Kali und Natron haben eine starke Wirkung, die bei äquivalenten Mengen beim Kali grösser ist. Auch findet hier eine langsame Reaktion statt, die Drehung wird mit der Zeit noch geringer. Auch bleibt die Herabsetzung der Drehung bestehen, wenn man das Alkali neutralisiert.

Zum Schlusse erörtert der Verf. die möglichen Erklärungen dieser Thatsache, ohne zu einem sehr bestimmten Ergebnis zu kommen. *W. O.*

---

27. **Über die isomeren Karvylamine** von H. Goldschmidt und A. Fischer (Ber. **30**, 2069—2075. 1897). Bei der Reduktion von *r*-Karvoxim entstehen zwei isomere Karvylamine, die als *α*- und *β*-Verbindung unterschieden wurden. Das gleiche findet beim *l*-Karvoxim statt, und die so erhaltenen optischen Antipoden vereinigen sich zu racemischen Verbindungen, die im festen Zustande wesentlich andere Eigenschaften haben, als ihre Bestandteile. Die beobachteten spezifischen Drehungen sind:

Benzoyl-*α*-*r*-Karvylamin	— 91·9
Benzoyl-*α*-*l*-Karvylamin	+ 92·6
Benzoyl-*β*-*r*-Karvylamin	+ 176·6
Benzoyl-*β*-*l*-Karvylamin	— 175·4

Die Stoffe wurden sämtlich in Chloroformlösung untersucht. *W. O.*

---

28. **Dynamische Untersuchungen über die Bildung der Azofarbstoffe** von H. Goldschmidt und F. Buss, II. Mitteilung (Ber. **30**, 2075—2093. 1897). Im Anschlusse an eine frühere (**24**, 181) Arbeit haben die Verf. die Bedingungen der

Farbstoffbildung weiter vermannigfaltigt, und überall eine genügende Übereinstimmung der Theorie und der Beobachtungen gefunden. Zunächst wurde die Unabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration für den Fall, dass in Salzsäure gelöstes Dimethylanilin und Diazobenzolsulfosäure in äquivalenten Verhältnissen wirken, in weiterem Umfange bestätigt. Ferner wurden beide Bestandteile in nicht äquivalenten Verhältnissen untersucht. Dabei gilt:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{K(a-x)(c-x)}{b+x}$$

und durch Integration

$$K = \frac{1}{t}\,\frac{2\cdot3}{a-c}\left\{(b+c)\log\frac{c}{c-x} - (b+a)\log\frac{a}{a-x}\right\},$$

oder für $b=0$, d. h. keine Salzsäure überschüssig:

$$K = \frac{1}{t}\cdot\frac{2\cdot3}{a-c}\left\{c\log\frac{c}{c-x} - a\log\frac{a}{a-x}\right\}.$$

Aus der Gleichung ergiebt sich, dass die Reaktionsdauer für einen bestimmten Bruchteil der Reaktion um so kleiner wird, je grösser $a-c$ ist, d. h. je mehr die Konzentrationen der beiden Bestandteile verschieden sind. Auch dies bestätigte sich sowohl für Diäthyl- wie für Dimethylanilin.

Der Einfluss der Temperatur wurde in den Grenzen 20° und 30° untersucht. Daraus wurden die Konstanten der Formel $\log K = -A/T + B$ berechnet. Eine Interpolation damit auf 25° ergab, wie zu erwarten war, gleichfalls eine genügende Übereinstimmung mit der Erfahrung.

Von anderen Säuren wurde zunächst Trichloressigsäure untersucht, wobei sich die Geschwindigkeitskonstante etwas grösser ergab, als mit Salzsäure. Auch dies liess sich erwarten, denn wie die Verff. eingehend an der Hand der Arrheniusschen Formeln für das Gleichgewicht mehrerer Elektrolyte zeigen, muss bei der schwächeren Säure der hydrolytisch abgespaltene Anteil der Base grösser sein, und mit diesem wächst gemäss den Ergebnissen der früheren Arbeit die Reaktionsgeschwindigkeit.

Auch wurden Versuche mit schwächeren Säuren angestellt. Die Formeln werden dann viel verwickelter, da der veränderliche Dissociationsgrad nunmehr in Frage kommt. Was zunächst den hydrolysierten Anteil ξ des Salzes anlangt, so gilt[1]) nach Arrhenius (5, 16)

$$\frac{\xi(\xi+b+x)}{a-\xi-x} = \frac{55\cdot5\,d_1\,d_4}{d_2\,d_3},$$

wo a die anfängliche Konzentration des Salzes, x der umgesetzte Anteil und b die Konzentration der überschüssigen schwachen Säure ist. Ferner bedeutet d_1 die elektrolytische Dissociation des Aminsalzes, die als konstant und nahe $=1$ angesehen werden kann; ebenso ist d_4/d_2 das Verhältnis der Dissociationsgrade des Wassers und der Base konstant. Veränderlich ist dagegen d_3, die Dissociation der schwachen Säure. Nennt man K' die Dissociationskonstante, so ist die Konzentration der vorhandenen Wasserstoffionen gleich $d_3(b+x+\xi)$, die der Säureionen gleich $d_3(b+x+\xi)+a-x-\xi$, die der nicht dissociierten Säure gleich $(b+x+\xi)(1-d_3)$. Setzt man dies in die Dissociationsformel und vernachlässigt d_3 gegen 1, sowie $d_3(b+x+\xi)$ gegen $a-x-\xi$, so folgt einfach

[1]) Die Abhandlung enthält hier und in der Folge einige Druckfehler in den Formeln.

$$d_3 = K'/(a-x-\xi)$$

und setzt man dies in die vorige Gleichung, so folgt

$$\frac{\xi(\xi+b+x)}{(a-x-\xi)^2} = \frac{55{\cdot}5\,d_1\,d_4}{K'\,d_2} = K.$$

Ferner wurde, um ξ klein und konstant setzen zu können, die Menge der Säure verhältnismässig gross gegen die Base (10:1) genommen. Dann geht die Gleichung über in

$$\frac{\xi(b+x)}{(a-x)^2} = K,$$

welche für ξ ergiebt

$$\xi = \frac{k(a-x)^2}{b+x}.$$

Hiernach ist die Geschwindigkeitsformel $dx/dt = k\xi(a-x)$ und nach Einsetzen des Wertes für ξ

$$\frac{dx}{dt} = Kk\frac{(a-x)^2}{b+x} = K\frac{a-x^2}{b+x}$$

und integriert

$$K = \frac{1}{t}\left\{\frac{a+b}{2a^2}\cdot\frac{x(2a-x)}{(a-x)^2} - \frac{x}{a(a-x)}\right\}.$$

Hieraus folgt, dass nicht mehr die Konzentration auf die Geschwindigkeit ohne Einfluss ist, wie bei den starken Säuren, sondern dass diese mit der Konzentration zunimmt; auch dies wurde durch den Versuch bestätigt.

Die in der Geschwindigkeitsgleichung vorkommende Konstante K enthält die Dissociationskonstante der Säure, und zwar, wie eingehend gezeigt wird, in solcher Beziehung, dass K derselben umgekehrt proportional ist. Auch dies bestätigte sich für Essigsäure und Monochloressigsäure, dagegen nicht für Dichloressigsäure. Die letztere ist zu stark dissociiert, als dass die oben gemachten Vernachlässigungen noch statthaft wären.

Das bei Gelegenheit der früheren Arbeit über diese Untersuchungen geäusserte günstige Urteil kann nur wiederholt werden. *W. O.*

---

29. Über die Serienspektra der Elemente Sauerstoff, Schwefel und Selen von C. Runge und F. Paschen (Wied. Ann. **61**, 641–686. 1897). Unter bestimmten Umständen giebt Sauerstoff ein Spektrum aus Linien, das von Schuster beobachtet und als compound spectrum bezeichnet worden ist. Die Verff. haben das inzwischen auch von anderen studierte Spektrum genauer untersucht, und es aus sechs Serien bestehend gefunden, die in ihrer Anordnung den Serien des Cleveitgases entsprechen. Es treten je zwei Nebenserien mit einer Hauptserie zusammen ebenso auf, wie in den Spektren der Alkalimetalle. Der damals aus diesem Verhältnis auf die wahrscheinliche Zusammengesetztheit des Heliums gezogene Schluss ist also nicht bindend, wenn man nicht auch den Sauerstoff als zusammengesetzt ansehen will.

Die Liniengruppen des Sauerstoffs folgen den von Rydberg aufgestellten Gesetzen und lassen sich auch mit erheblicher Genauigkeit durch die von diesem aufgestellte Formel $A - B(n+\mu)^{-2}$ darstellen, wo n die Schwingungszahl und die übrigen Buchstaben Konstanten bedeuten.

Schwefel und Selen zeigen ganz ähnliche Spektra; die Unterschiede der Schwingungszahlen in den Triplets der Nebenserien verhalten sich angenähert, wie die Quadrate der Atomgewichte.

Wegen einer grossen Zahl interessanter Einzelheiten muss auf die Abhandlung verwiesen werden. *W. O.*

---

30. Über die Absorption von ultraroten Strahlen in doppelbrechenden Krystallen von J. Königsberger (Wied. Ann. **61**, 687—704. 1897). Über diese Arbeit ist bereits (**24**, 187) nach anderer Quelle berichtet worden. *W. O.*

---

31. Über das Dampfvolumen (in Kubikcentimetern bei Siedetemperatur und beim gewöhnlichen Druck), welches beim Verdampfen von einem Kubikcentimeter einer Flüssigkeit beim Siedepunkt entwickelt wird von J. A. Groshans (Wied. Ann. **61**, 780—789. 1897). Durch Multiplikation des von einem Mol eines Gases bei 0° eingenommenen Volums von 22300 ccm mit dem Verhältnis $T/273$, wo T die Siedetemperatur unter Atmosphärendruck in absoluter Zählung ist, erhält man das Dampfvolum des Stoffes bei seinem Siedepunkt. Dividiert man diese Zahl ferner durch das Molekularvolum der Flüssigkeit, so ergiebt sich das von einem ccm der Flüssigkeit gebildete Dampfvolum. Diese Zahlen sind zuweilen für verschiedene „ähnliche" Flüssigkeiten übereinstimmend, und wenn sie verschieden sind, so entwickelt der Verf. Zusammenhänge zwischen ihnen und den von ihm früher aufgestellten Densitätszahlen. *W. O.*

---

32. Über Fernewirkungen. Referat für die 69. Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte von P. Drude (Beilage zu Wied. Ann. **62**, 49 S. 1897). Der Aufsatz hatte den Zweck, als Grundlage von Verhandlungen auf der Naturforscherversammlung zu dienen; er umfasst folgendes Programm.

Definition und Auftreten von Fernewirkungen. — Die Zurückführung von Fernewirkungen auf Nahewirkungen und umgekehrt. Spekulative und mathematische Betrachtungen. — Näherer Vergleich der elektrisch-magnetischen Wirkungen und der Gravitation. — Untersuchungen über die Gültigkeit des Newtonschen Gravitationsgesetzes. a. Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit; b. die Form des Gesetzes. — Bisherige Erklärungsversuche der Gravitation. a. Druckvermittelung; b. Stossvermittelung.

Die Zusammenstellung ist mit allem Fleiss durchgeführt, und gewährt ein sehr lehrreiches Material nicht nur zu der vorliegenden Frage, sondern auch zur allgemeinen Psychologie der Wissenschaftsentwicklung. *W. O.*

---

33. Über homogene Strukturen und ihre symmetrische Teilung, mit Anwendung auf die Krystalle von W. Barlow (Zeitschr. f. Kryst. **27**, 449—467. 1897). Die Abhandlung enthält Erläuterungen und Ergänzungen einer früheren Arbeit (**15**, 140) nebst polemischen Auseinandersetzungen bezüglich v. Fedorows Ansichten. Ein übersichtlicher Auszug ist wohl nicht möglich, und es muss der Leser daher auf die Abhandlung selbst verwiesen werden. *W. O.*

---

34. **Die Beziehung der im amorphen und krystallinischen Zustande auftretenden Circularpolarisation zu der Symmetrie und Teilung homogener Strukturen, d. h. der Krystalle** von W. Barlow (Zeitschr. f. Kryst. **27**, 468—476. 1896). Auf Grund der von Pope (**23**, 379) gemachten Einteilung der optisch aktiven Stoffe in fünf Klassen bestimmt der Verf. die Art der homogenen Struktur, welche jeder dieser Klassen entspricht. Die Entwicklung umfasst die Fälle amorpher Stoffe ebenso wie die krystallinischer. *W. O.*

---

35. **Über die chemische Zerlegbarkeit des Schwefels** von Th. Gross (Elektrochemische Zeitschr. 1897, 8 S.). Durch Elektrolyse eines Gemenges aus Schwefelsilber und Chlorsilber unter bestimmten Umständen, und Behandeln des Produkts mit schmelzendem Kali und Salpeter im Silbertiegel erhielt der Verf. nach dem Ausziehen mit Wasser einen Stoff, den er mit keinem bekannten identifizieren konnte. Er hält ihn, da bei dem Vorgange ein Verlust von Schwefel ermittelt wurde, dessen Verbleib analytisch nicht nachweisbar war, für ein Zersetzungsprodukt des Schwefels und schlägt für ihn den Namen Bathyum vor, indem er unentschieden lässt, ob es sich um einen elementaren oder zusammengesetzten Stoff handelt. *W. O.*

---

36. **Über eine bolometrische Versuchsanordnung für Strahlung zwischen Körpern von sehr kleiner Temperaturdifferenz und eine Bestimmung der Absorption langer Wellen in Kohlensäure** von F. Kurlbaum (Wied. Ann. 61, 417—435. 1897). Das Messungsprinzip beruht darauf, dass man als Wärmequelle einen Bolometerzweig selbst benutzt, den man durch einen gemessenen elektrischen Strom heizt. Der Ausschlag des in einem Gase befindlichen Bolometers für eine gegebene Erwärmung oder seine Empfindlichkeit hängt von der Natur des Gases ab, da sich der Wärmeverlust des Bolometerzweiges aus seiner Strahlung und der Wirkung der Konvektion zusammensetzt. Ebenso ist ein Bolometer aus drei dicken Zweigen und einem dünnen, das in Luft für einen bestimmten Strom abgeglichen ist, nicht mehr im Gleichgewichte, wenn man die Luft auspumpt oder durch ein anderes Gas ersetzt, und es giebt eine andere Stromstärke, bei der wieder Gleichgewicht eintritt.

Auf diesen Grundlagen baut sich die Arbeit des Verf. auf, deren Einzelheiten in der Abhandlung nachzusehen sind. Die erreichte Empfindlichkeit war ohne Ausnutzung der äussersten Mittel derart, dass Strahlungen durch 10° Temperaturunterschied auf ein Tausendstel gemessen werden konnten. *W. O.*

---

37. **Über Konzentrationsverschiebungen durch Elektrolyse im Inneren von Lösungen und Lösungsgemischen** von F. Kohlrausch (Wied. Ann. **62**, 209—239). Die Abhandlung enthält eine ausführlichere Darstellung der nach anderer Quelle bereits (**23**, 369) referierten Arbeit. *W. O.*

---

38. **Über die Depolarisation von Quecksilber- und Platinelektroden** von K. R. Klein (Wied. Ann. **62**, 259—279. 1897). Der Verf. fasst die Ergebnisse

seiner Arbeit, die auf Grund der „Leitungsstromtheorie" von **Warburg** unternommen worden ist, folgendermassen zusammen:

Die Grösse der polarisierten Elektrode, so lange diese klein ist gegen die andere Elektrode, hat keinen Einfluss auf die Depolarisation.

Die Geschwindigkeit der Depolarisation nimmt ab mit zunehmender Dauer der vorangegangenen Polarisation.

Bei ungeänderter Dauer der Polarisation nimmt die Depolarisationsgeschwindigkeit mit wachsender Temperatur zu.

Löst man in dem Elektrolyten ein Salz auf, dessen Säure mit der des Elektrolyten übereinstimmt, und dessen Basis das Metall der Elektroden ist, so wird die kathodische Depolarisationsgeschwindigkeit erhöht.

Die Depolarisationsgeschwindigkeit von Platinelektroden ist meist geringer, als die der Quecksilberelektroden in dem nämlichen Elektrolyten.

Quecksilberelektroden in Lösungen von Natriumhydroxyd, Natriumkarbonat, -bromid und -jodid und Platinelektroden in den Lösungen der beiden ersten Stoffe haben nahezu gleiche Depolarisationsgeschwindigkeit für kathodische Polarisation.

In allen untersuchten Fällen verschwindet die anodische Polarisation langsamer, als die kathodische.

In denjenigen Elektrolyten, in welchem sich ein Salz bildet, dessen Basis das Metall der Elektroden ist, und dessen Säure mit der des Elektrolyten übereinstimmt, wird während der Depolarisation die in jedem Augenblicke vorhandene Polarisation x durch die Formel

$$x = V \frac{\log(1 - b e^{-\alpha t})}{\log(1 - b)}$$

dargestellt, wo V die polarisierende Kraft und b und α zwei Konstanten bedeuten.

Diese Ergebnisse findet der Verf. in guter Übereinstimmung mit den Forderungen der Leitungsstromtheorie. Sie werden es wohl auch mit denen der Dissociationstheorie sein. *W. O.*

---

39. Thermochemische Untersuchungen einiger Reaktionen in alkoholischen Lösungen von S. Tanatar und L. Pissarzewsky (Journ. d. Russ. Phys.-chem. Gesell. **29**, (3) 185—194. 1897). Die Verff. untersuchen folgende Reaktionen: 1. Neutralisation von Salzsäure mit Natriumhydroxyd, beide in $^1/_{10}$-norm. alkoholischer Lösung. Die Wärmetönung auf 1 Mol bezogen beträgt 125·93 Kal. Nach Subtraktion der Lösungswärme des bei der Reaktion sich bildenden Wassers und des in Lösung gebliebenen Anteils Chlornatrium reduziert sich obige Zahl auf 119·90 Kal. 2. Neutralisation von Salzsäure mit Ammoniak, beide in $^1/_{10}$-norm. alkoholischer Lösung. Die Reaktionswärme auf 1 Mol bezogen beträgt 178·54. Die Lösungswärme von Chlorammonium in Alkohol ist gleich Null. Die Verff. berechnen die Lösungswärme von gasförmigem Ammoniak in Alkohol und finden letztere gleich + 82·0 Kal., d. h. nur wenig verschieden von der Lösungswärme in Wasser. 3. Einwirkung von festem Merkurinitrat auf Chlorcalcium in $^1/_{10}$-norm. alkoholischer Lösung. Die Reaktionswärme beträgt 237·16 Kal. Die Lösungswärme des Merkurinitrats in Alkohol konnte nicht genau bestimmt werden, da ersteres in der Lösung eine Zersetzung erleidet; dagegen wurde die Bildungswärme des Doppelsalzes durch Auflösen von Quecksilberchlorid in $^1/_{20}$-norm. Chlorcalcium-

lösung zu 22·84 Kal. bestimmt. Die Lösungswärme von Merkurinitrat in wässeriger Chlorcalciumlösung beträgt nur 115·45 Kal. 4. Auflösung von Quecksilberchlorid (2·7 g) in Alkohol (500 ccm). Die Lösungswärme auf 1 Mol bezogen beträgt + 5·02 Kal. 5. Einwirkung von festem Quecksilberchlorid auf Natriumhydroxyd in alkoholischer Lösung. Die Reaktionswärme ist gleich Null. 6. Einwirkung von festem Merkurinitrat auf Natriumhydroxyd in $^1/_{10}$-norm. alkoholischer Lösung. Die Reaktionswärme beträgt 198·64 Kal. 7. Einwirkung von Quecksilberoxyd auf $^1/_{10}$-norm. alkoholischer Lösung von Chlorwasserstoff. Die Reaktionswärme ist gleich 217·39 Kal. 8. Auflösung von Quecksilberchlorid (3·38 g) in $^1/_{10}$-norm. alkoholischer Lösung von Chlorwasserstoff (500 ccm). Die Lösungswärme auf ein Mol bezogen beträgt — 3·20 Kal. 9. Auflösung von Calciumhydroxyd in $^1/_{10}$-norm. alkoholischer Lösung von Chlorwasserstoff. Auf 1 Mol bezogen beträgt die Reaktionswärme 285·72 Kal. 10. Auflösung von Chlorcalcium in $^1/_{10}$-norm. alkoholischer Chlorwasserstofflösung. Auf 1 Mol bezogen beträgt die Lösungswärme 162·73 Kal. 11. Auflösung von Chlorcalcium (1·38 g) in Alkohol (500 ccm). Die Lösungswärme auf 1 Mol bezogen ist gleich 176·58 Kal. Die daraus zu ziehenden Schlüsse behalten sich die Verff. vor. Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

M. Herschkowitsch.

---

40. Über die Gleichungen für die Dampfspannung gesättigter Dämpfe von L. Bogaewsky (Journ. d. Russ. Phys.-chem. Gesell. **29**, (3) 87—95. 1897). Eine kritische Übersicht der bisher in Anwendung gebrachten Formeln für die Berechnung der Dampfspannung gesättigter Dämpfe. Der Verf. weist darauf hin, dass die Gleichung von Roche $p = a.\alpha^{\frac{t}{m+nt}}$ und die Bertrand-Antoinesche $\ln p = A - \frac{B}{t+e}$ beide auf ein und dieselbe Form gebracht werden können, nämlich $p = e^{\frac{at-b}{t+e}}$.

M. Herschkowitsch.

---

41. Über eine neue Reaktion zur Kennzeichnung der primären, sekundären und tertiären Alkohole von A. Jaroschenko (Journ. d. Russ. Phys.-chem. Gesell. **29**, (4) 223—227. 1897). Der Verf. fand, dass die genannten Alkohole dem Phosphortrichlorid gegenüber sich ganz verschieden verhalten. Die primären geben hauptsächlich Chloranhydride der Esterphosphorigsäuren, z. B. $CH_3OH + PCl_3 = CH_3OPCl_2 + HCl$; die sekundären bilden zum grossen Teile Olefine, z. B. $3C_6H_{13}CH(OH)CH_3 + PCl_3 = 3C_6H_{13}CH:CH_2 + P(OH)_3 + 3HCl$; die tertiären gehen fast quantitativ in die entsprechenden Chlorhydrine über, wie z. B. $3(CH_3)_2C(OH)C_2H_5 + PCl_3 = (CH_3)_2Cl.C_2H_5 + P(OH)_3$.

M. Herschkowitsch.

---

42. Über das Atomvolum und die Atomrefraktion des Phosphors in den Chloranhydriden der Esterphosphorigsäuren von W. Kowalewsky (Journ. d. Russ. Phys.-chem. Gesell. **29**, (4) 217—223. 1897). Der Verf. fand, dass das Atomvolum des Phosphors in den von ihm untersuchten Stoffen unter Zugrundelegung der Koppschen Konstanten für Kohlenstoff $C = 11$ und Wasserstoff $H = 5·5$ sehr erheblich schwankt, etwa zwischen 18·5 und 23·3. Diesen Umstand erklärt der Verf. dadurch, dass die Unterschiede der Molekularvolumina in der unter-

suchten homologen Reihe nicht 22, sondern im Mittel 20·57 betragen, und nimmt daher zwei andere Konstanten an: $C = 10{\cdot}28$ und $H = 5{\cdot}14$. Das auf diese Weise berechnete Atomvolum ist ziemlich konstant. Nachstehende Tabelle umfasst das Gesamtergebnis der Untersuchung.

Formel	d_4^{20}	n_D	d bei der Siedetemperatur	Atomvolum des Phosphors	Atomrefraktion des Phosphors	
					I.	II.
CH_3OPCl_2	1·3980	1·47725	1·2787	24·91	7·72	7·45
$C_2H_5OPCl_2$	1·2857	1·47176	1·1831	24·57	8·22	7·88
$C_3H_7OPCl_2$	1·2278	1·46604	1·1121	24·52	8·01	7·59
$C_4H_9OPCl_2$	1·1657	1·46086	1·0625	23·89	8·04	7·64
$C_5H_{11}OPCl_2$	1·1364	1·45566	1·0144	24·93	7·60	7·02

Die unter I., resp. II. angeführten Zahlen sind berechnet auf Grund der von Conrady, resp. Traube angegebenen Werte für die Atomrefraktion der in diesen Verbindungen sonst noch enthaltenen Elemente. *M. Herschkowitsch.*

---

43. Über die Nichtexistenz der kolloïdalen Wolframsäure von A. Sabanejew (Journ. d. Russ. Phys.-chem. Gesell. **29,** (4) 243—249. 1897). Der Verf. weist nach, dass die Substanz, die er mehrere Male nach den Angaben von Graham dargestellt hat und von letzterem als kolloïdale Wolframsäure bezeichnet ist, nichts anderes als eine kolloïdale Modifikation des natriumwolframsauren Salzes ist und genau der Formel $Na_2O\,4\,WO_3\,2\,H_2O$ entspricht. Beide Formen, die krystallinische und kolloïdale, unterscheiden sich nur wenig voneinander. Bei längerem Erhitzen, bei 200°, verlieren beide Formen alles Wasser, und nach dem Glühen bei höherer Temperatur werden beide in Wasser unlöslich. Erwärmt man sie aber längere Zeit im zugeschmolzenen Rohr, so erhalten sie wieder die Eigenschaft, in Wasser sich aufzulösen und gehen beide in die krystallinische Form über. Von gewissem Interesse ist die vom Verf. gemachte Beobachtung, dass die Lösung des kolloïdalen wolframsauren Natriums beim Aufkochen mit schwachen Säuren keinen Niederschlag giebt, wohl aber bei Behandlung mit konzentrierten Säuren nach einiger Zeit. Der Niederschlag ist das gelbe unlösliche Hydrat der Wolframsäure. Der Verf. machte noch die interessante Beobachtung, dass die Lösungen der metawolframsauren Salze des Natriums, gleichgültig welcher Modifikation, bei Behandlung mit Natronlauge, je nach der Menge der letzteren, bald das krystallinische Parasalz, bald das neutrale geben. Diese Beobachtung könnte sich wohl zur Untersuchung einer Reaktion mit Nebenwirkungen unter dem von Prof. Ostwald geltend gemachten Gesichtspunkte (Lehrb. der allgem. Chemie **2,** (2) 246—250) eignen. Am Schlusse seien noch die aus den Gefrierpunktserniedrigungen berechneten i-Werte und die Leitfähigkeiten für beide Modifikationen angeführt.

Krystallinische Form			Kolloïdale Form		
c	t	i	c	t	i
4·6958	0·146	1·62	4·7178	0·130	1·43

	Leitfähigkeit	
v	μ	μ
16	138·5	125·2
32	146·6	137·5
64	159·9	150·6
128	176·8	166·9
256	195·5	186·5
512	214·3	207·6
1024	233·1	232·1

M. Herschkowitsch.

---

44. Thermochemische Untersuchungen einiger organischer Säuren von L. Pissarzewsky (Journ. d. Russ. Phys.-chem. Gesell. **29,** (5) 340—344. 1897). Tabellarisch zusammengefasst sind die Resultate wie folgt:

	Neutralisationswärme mit Kaliumhydroxyd	Lösungswärme in Wasser
Krotonsäure	+ 133·97 *K*	—
β-Methylglycidsäure	+ 138·60	— 28·02 *K*
Chloroxybuttersäure	+ 141·38	+ 5·89

M. Herschkowitsch.

---

45. Studien zur Kenntnis des Einflusses der Seitenketten auf die Eigenschaften der Kohlenwasserstoffverbindungen mit offenen und geschlossenen Ketten von N. Menschutkin (Journ. d. Russ. Phys.-chem. Gesell. **29,** (7) 444—456. 1897). Erste Abhandlung: **Über den Einfluss der Seitenketten auf die Reaktionsgeschwindigkeit isomerer gesättigter Verbindungen.** Studiert wurde die Reaktionsgeschwindigkeit bei Einwirkung von Allylbromid auf primäre Amine. Sämtliche Versuche sind bei 100° ausgeführt und zwar so, dass auf 1 Mol Allylbromid 2 Mol Amin genommen und das Ganze mit dem 15-fachen Volum Benzol verdünnt wurde. Die Geschwindigkeitskonstante ist nach der Formel: $K = \frac{1}{t} \ln \left(\frac{A - \frac{x}{2}}{A - x} \right)$ berechnet. Das Resultat ist in folgender Tabelle zusammengefasst mit Beibehaltung der vom Verf. eingeführten Bezeichnung der Stellung des Substituenten:

		K
Methylamin	CH_3NH_2	8302
Äthylamin	$C_2H_5NH_2$	3807
Propylamin	$C_3H_7NH_2$	3783
Butylamin	$C_4H_9NH_2$	3886
Pentylamin	$C_5H_{11}NH_2$	3790
Heptylamin	$C_7H_{15}NH_2$	3537
γ-Pentylamin	$CH_3-CH(CH_3)-(CH_2)_2NH_2$	2985
β-Butylamin	$CH_3-CH(CH_3)-CH_2NH_2$	2759

α-Propylamin	$CH_3-CH(CH_3)-NH_2$	1257 *K*
α-Butylamin	$C_2H_5-CH(CH_3)-NH_2$	1240
α-Pentylamin	$C_3H_7-CH(CH_3)-NH_2$	1189
α'-Pentylamin	$C_2H_5-CH(C_2H_5)-NH_2$	672
αβ-Pentylamin	$CH_3-CH(CH_3)-CH(CH_3)-NH_2$	586
αα-Butylamin	$CH_3-C(CH_3)(CH_3)-NH_2$	314
αα-Pentylamin	$C_2H_5-C(CH_3)(CH_3)-NH_2$	270

Aus der Tabelle ist zu entnehmen, dass die Geschwindigkeitskonstante für homologe Reihen fast unverändert bleibt, dagegen von der Konstitution des Kohlenwasserstoffs in hohem Masse abhängt und rasch abnimmt in der Reihenfolge: γ, β, α, αβ, αα. Der Verf. konstatiert dasselbe Verhalten der Konstante der Esterbildung bei Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Alkohole. Die vom Verf. geführte Bezeichnung der Stellung ist aus folgendem Schema ohne weiteres klar: $X-\underset{\alpha}{CH_2}-\underset{\beta}{CH_2}-\underset{\gamma}{CH_2}-\underset{\delta}{CH_2}-CH_3$, wo X die NH_2-Gruppe oder, wie in der zweiten Abhandlung, auch das Hydroxyl, Halogen u. s. w. bedeutet. Das α', β' u. s. w. sollen bedeuten, dass der betreffende Substituent aus zwei Kohlenwasserstoffatomen besteht. *M. Herschkowitsch.*

---

46. Studien zur Kenntnis des Einflusses der Seitenketten auf die Eigenschaften der Kohlenwasserstoffverbindungen mit offenen und geschlossenen Ketten von N. Menschutkin (Journ. d. Russ. Phys.-chem. Gesell. **29**, (7) 457—466. 1897). Zweite Abhandlung: **Über die Beziehung der Siedetemperaturen der isomeren Grenzkohlenwasserstoffverbindungen zur Konstitution der Kohlenwasserstoffketten.** Der Verf. fand die sehr interessante Thatsache, dass die Siedetemperaturen der isomeren Derivate der Grenzkohlenwasserstoffe, analog der Reaktionskonstante für dieselben Stoffe, in der Reihenfolge γ, β, α, αβ, αα u. s. w. abnehmen. Als experimenteller Beleg für die genannte Regel sind die Siedetemperaturen der Hexyl- und Amylalkohole, der Amyljodide und Amylamine, der Kapronsäuren u. a. angeführt. Sämtliche Daten, ausser den der Amylamine, sind dem Handbuch von Beilstein entnommen. Angesichts des Parallelismus zwischen den Geschwindigkeitskonstanten und Siedetemperaturen wäre es von grossem Interesse, die Reaktionsgeschwindigkeit unter der Bedingung gleicher molekularer Konzentration der gasförmigen Phase zu untersuchen *M. Herschkowitsch.*

---

47. Über die Beziehung zwischen Lösungswärme, Löslichkeit und Dissociationsgrad von Fräulein van Maarseveen (Züricher Inaugural-Dissertation; Amsterdam, Delsman & Nolthenius. 1897). Zweck dieser Schrift war, die experimentell bestimmten Lösungswärmen mit denjenigen zu vergleichen, welche mit den Formeln von van't Hoff (allerdings die ältere Formel!) und von van Laar aus der ebenfalls experimentell bestimmten Löslichkeitsänderung berechnet werden können. Die Resultate waren folgende:

	Essigsaures Silber		Propionsaures Silber	
Experimentell gefunden	4613		3980	
Berechn. nach van't Hoff I	4828	$\Delta = +215$	4155	$\Delta = +175$
„ „ van Laar	4369	$\Delta = -244$	3789	$\Delta = -191$

	Isobuttersaures Silber		Orthonitrobenzoësäure	
Experimentell gefunden	2860		7083	
Berechn. nach van't Hoff I	3010	$\Delta = +150$	7925	$\Delta = +842$
„ „ van Laar	2715	$\Delta = -145$	7167	$\Delta = +84$

Hierbei ist zu bemerken, dass bei der Berechnung die elektrisch bestimmten Werte für α, resp. i benutzt wurden, welche Werte sehr wahrscheinlich nicht mit den wirklichen Werten übereinstimmen, sondern zu niedrig sind. Werden die α-Werte bei den drei ersten Körpern alle etwas höher genommen, so werden die berechneten Werte für die Lösungswärmen alle etwas höher, und wird alsdann die Übereinstimmung der mit meiner Formel berechneten Wärmen mit den experimentell gefundenen Werten grösser werden, während die nach der anderen Formel berechneten Werte noch mehr abweichen werden. Bei der schwach dissociierten Orthonitrobenzoësäure, wo der elektrische α-Wert nicht vom wirklichen Werte abweicht, giebt meine Formel dann auch eine sehr gute Übereinstimmung, während die andere stark abweicht.

Dass die mit meiner Formel berechneten Werte niedriger ausfallen, als die mit der anderen Formel berechneten, geht daraus hervor, dass in den beiden Formeln, nämlich:

$$L_s = iR\tau^2 \frac{d \log s}{d\tau} \text{ (van't Hoff)}; \quad L_s = \frac{2}{2-\alpha} R\tau^2 \frac{d \log s}{d\tau} \text{ (van Laar)}$$

der Faktor i immer grösser ist als der Faktor $\frac{2}{2-\alpha}$ $\left(\text{allgemein } \frac{\nu}{\nu-(\nu-1)\alpha}\right)$.
So ist bei den genannten Körpern (von Fräul. van Maarseveen elektrisch bestimmt):

$$i = 1{\cdot}713 \quad 1{\cdot}744 \quad 1{\cdot}718 \quad 1{\cdot}3034,$$

$$\text{während} \quad \frac{2}{2-\alpha} = 1{\cdot}554 \quad 1{\cdot}592 \quad 1{\cdot}560 \quad 1{\cdot}179\,.$$

van Laar.

Bestimmung von Dissociationskonstanten durch Löslichkeitserhöhung.

Von

Richard Löwenherz.

(Aus dem Universitätsinstitut für physikalische Chemie zu Göttingen.)

Zweck der Untersuchung und Litteratur.

Die vorzüglichste Methode zur Bestimmung von Dissociationskonstanten ist bekanntlich die besonders von Kohlrausch und Ostwald ausgearbeitete, die auf der Messung der elektrischen Leitfähigkeit von Lösungen der betreffenden Verbindungen beruht. Die Resultate der umfangreichen Untersuchungen dieser und anderer Forscher auf diesem Gebiete, soweit sie sich auf anorganische Verbindungen beziehen, sind in Ostwalds Lehrbuch der Allgem. Chemie II, 1 (2. Aufl.), 722 mit Litteraturangaben zusammengestellt.

Von den Untersuchungen über die Dissociationskonstanten organischer Verbindungen sind in erster Linie die zahlreichen Arbeiten von Ostwald zu nennen. In einer grossen Tabelle: Diese Zeitschrift **3**, 418, hat derselbe eine Anzahl von Dissociationskonstanten organischer Säuren mit Litteraturangabe zusammengestellt. Wir werden im folgenden häufig auf diese Tabelle zurückzukommen haben.

Für die vorliegende Untersuchung kommt noch besonders die Arbeit von Bader, diese Zeitschrift **6**, 289 (1890), in Betracht. Derselbe hat unter anderem versucht, vermittels der elektrischen Leitfähigkeit die Dissociationskonstanten von sehr schwach dissociierten Verbindungen wie Phenol, Resorcin etc. zu bestimmen. Doch gelang dieses bei vielen Verbindungen nicht. Denn diese Methode fängt an, ungenaue Resultate zu geben oder vollständig zu versagen, sobald die Leitfähigkeit der Lösung zu gering ist.

Die Konstanten dieser schwach dissociierten Verbindungen können aber indirekt mit Hilfe der elektrischen Leitfähigkeit auf einem von Bredig in seinen Arbeiten: „Beiträge zur Stöchiometrie der Ionenbeweglichkeit“ und: „Über die Affinitätsgrössen der Basen“, diese Zeitschrift **13**, 191. 289 (1894) beschriebenen Wege bestimmt werden. In dieser Arbeit, auf die ich später ausführlicher zurückkommen werde,

wurden auf indirekte Weise die Dissociationskonstanten der schwachen Basen, Anilin, Ortho-, Meta- und Paratoluidin und Betain bestimmt. Diese indirekte Methode ist aber weder so genau, noch so allgemein anwendbar wie die gewöhnliche direkte. Es schien daher wünschenswert, eine andere Methode näher zu prüfen, welche es gestattet, gerade die Dissociationskonstanten der wichtigen organischen Verbindungen wie Anilin und Phenol, deren Dissociation nur gering ist, zu bestimmen.

Diese Methode[1]), die gestattet, die Dissociationskonstanten aus Löslichkeitsversuchen zu berechnen, hat noch den Vorteil, dass sie eine rein chemische ist, und man für diese Bestimmungen keinerlei physikalischer Apparate bedarf. Man kann diese Versuche ausführen, sobald man eine kleine Wasserturbine oder einen Heissluftmotor besitzt, die ja in jedem chemischen Laboratorium vorhanden sind.

Im folgenden werde ich zuerst die Methode im allgemeinen beschreiben und einen experimentellen Beweis der Richtigkeit derselben geben. Im zweiten Teil wird dann als ein Beispiel für die Anwendung derselben die Bestimmung der Konstanten von sehr schwachen Basen ausgeführt, und im dritten eine Umänderung, die geeignet sein kann für die Berechnung der Konstanten der Phenole, beschrieben werden.

Erster Teil.

Allgemeine Beschreibung der Methode und experimenteller Beweis der Richtigkeit derselben.

1. Prinzip der Methode.

Die Löslichkeit einer Säure, z. B. Zimtsäure, ist in einer wässerigen Lösung einer Base, z. B. von Anilin, grösser als in reinem Wasser. Sobald sowohl die Säure als auch die Base eine gewisse Stärke haben, wird die durch den Zusatz der Base bedingte Löslichkeitserhöhung der Säure innerhalb der Analysenfehler der vorhandenen Menge Base äquivalent sein. Ist die Säure oder die Base schwach, oder haben beide mittlere Stärke, wie bei unserem Beispiel Zimtsäure und Anilin, so ist die Löslichkeitserhöhung der Säure geringer als der zugesetzten Menge Base entspricht. Kennt man nun die Dissociationskonstante der Säure, ferner die Löslichkeit derselben in reinem Wasser und diejenige in der Lösung von bekanntem Gehalt an der betreffenden Base, so kann man aus diesen Zahlen die Dissociationskonstante der Base berechnen.

---

[1]) Vergl. unter anderen **Noyes** und **Abbot**, diese Zeitschr. **16**, 125 (1895).

Man sieht hieraus, die Hauptschwierigkeiten bei dieser Methode sind folgende:

1. Man muss für die betreffende Base eine Säure von bekannter Dissociationskonstante haben, die eine geeignete Stärke hat, so dass die Löslichkeitserhöhung weder zu gross, noch zu klein ist.

2. Man muss eine Methode besitzen, um die Löslichkeit der betreffenden Säure in reinem Wasser und die Löslichkeitserhöhung bei Zusatz von der Base genügend genau bestimmen zu können (und zwar am besten ohne vorherige Trennung von Base und Säure).

Dieses sind aber auch die beiden hauptsächlichsten Schwierigkeiten, wenn man von zufälligen Störungen, wie z. B. leichte Zersetzbarkeit der Substanzen absieht.

Auf dieselbe Weise kann umgekehrt die Dissociationskonstante einer Säure bestimmt werden, indem man die Löslichkeit einer Base von bekannter Konstante erst in reinem Wasser und dann nach Zusatz einer bekannten Menge Säure bestimmt. Aber auf einen wichtigen Punkt möchte ich hier ganz besonders aufmerksam machen: es ist nötig, dass die Verbindung, die den Bodenkörper bildet, fest ist; denn ist dieselbe flüssig, so kann sich die andere Substanz teilweise in ihm lösen, und dadurch würde die im folgenden beschriebene Berechnung nicht ohne weiteres hierauf anwendbar sein. (Wenn die Menge der von dem flüssigen Bodenkörper aufgelösten Substanz bestimmbar ist, so dürfte wohl auch noch unter diesen Umständen die Dissociationskonstante berechenbar sein; einen solchen Fall habe ich aber noch nicht näher untersucht.)

Unter anderem wird später gezeigt werden, dass man die eigentliche chemische Analyse auch durch andere Methoden ersetzen kann, um die Löslichkeiten zu bestimmen. Überhaupt, wie ich gleich erwähnen möchte, kam es mir in erster Linie auf die Methode an und nicht darauf, möglichst zahlreiche und genaue Bestimmungen von Affinitätskonstanten zu machen.

Um eine Kontrolle für die Richtigkeit der Methode zu haben, bestimmte ich zunächst die Dissociationskonstanten von Anilin und Paratoluidin, die schon von Bredig in der oben genannten Arbeit berechnet worden sind. Zuerst stellte ich Versuche über die Löslichkeitserhöhung der Benzoësäure bei Zusatz dieser beiden Basen an. Es zeigte sich in Übereinstimmung mit Bredig, dass die Dissociationskonstante des Paratoluidins ungefähr 3—4 mal grösser als die des Anilins ist, und die berechneten Konstanten beider stimmten mit denen von Bredig genügend überein. Gleichzeitig stellte es sich aber heraus, dass sich

die Benzoësäure nicht besonders für diese Versuche eignet, indem die Löslichkeitserhöhung fast äquivalent der zugesetzten Menge Basis war, und deswegen die Versuchsfehler das Resultat zu sehr beeinflussten. Daher wurden dann für die genaueren im folgenden mitgeteilten Versuche Zimtsäure und Paranitrobenzoësäure genommen.

2. Berechnung der Dissociationskonstanten aus der Löslichkeitserhöhung an einem Beispiel.

Um die Rechnungen einfacher zu gestalten, werden folgende Abkürzungen gebraucht.

Der Gehalt der Lösungen an Säure oder an Base ist immer in Gramm-Moleküle pro 1 Liter ausgedrückt, wofür ich die jetzt übliche abgekürzte Bezeichnung „Mol“ gebrauche.

Ferner wollen wir immer bezeichnen

mit $\Sigma(S)$ die Gesamtmenge der in der Lösung befindlichen Säure,
S' die Anzahl Säureionen,
(SH) die Menge nicht dissociierter Säure,
$H^{\cdot}$ die Anzahl Wasserstoffionen,
OH' die Anzahl Hydroxylionen,
$\Sigma(B)$ die Gesamtmenge der in der Lösung befindlichen Base,
$B^{\cdot}$ die Anzahl Basisionen,
(BOH) die Menge nicht dissociierter Basis,
(SB) die Menge der nicht dissociierten Verbindung von Säure und Base (wie z. B. zimtsaures Anilin).

Diese Abkürzungen bezeichnen also immer den Gehalt an g-Molen, bezw. g-Ionen pro 1 Liter.

Bezeichnen wir immer mit k_1 die Dissociationskonstante der Säure (oder des Phenols),

mit k_2 die Dissociationskonstante der Base und
mit K die in einem Liter reinem Wasser vorhandene Anzahl dissociierter Gramm-Moleküle des Wassers.

Nach dem Massenwirkungsgesetz haben wir bekanntlich folgende Beziehung zwischen dem dissociierten und dem nicht dissocierten Anteil der Säure:

$$k_1 \times (SH) = S' \times H^{\cdot}. \tag{1}$$

Wir hatten nun zunächst angenommen, dass die Dissociationskonstante k_1 der Säure bekannt ist. Führen wir ferner die Löslichkeitsversuche stets so aus, dass immer ungelöste Säure am Boden liegt, so kann sich bei Zusatz einer Base der Gehalt an nichtdissociierter Säure (SH) nie ändern, sondern nur derjenige an dissociierten, S'. Da sich

also weder die Grösse (SH), noch k_1 ändert, so muss daher das Produkt $k \times (SH)$ und ebenso das diesem gleiche Produkt $S' \times H^{\cdot}$ stets konstant sein. Unsere erste Gleichung ist daher:

$$k_1 \times (SH) = S' \times H^{\cdot} = \text{konst.} \tag{1a}$$

Diese Konstante ermitteln wir, indem wir die Löslichkeit der Säure in reinem Wasser bestimmen. Vermittelst der Dissociationskonstante k_1 können wir dann berechnen, wieviel von der gelösten Säure nicht dissociiert ist, und finden also auf diese Weise zunächst diese Konstante.

Bestimmen wir jetzt die Löslichkeit der Säure in Wasser, welches die Menge $\Sigma(B)$ einer Base (wie immer in 1 Liter) enthält, und zwar sei die genannte Menge der sich nun lösenden Säure $\Sigma(S)$. Diese letztere Zahl ist die Summe von drei verschiedenen Werten. Zunächst enthält die Lösung nichtdissociierte Säure (SH); dieser Wert ist, wie wir soeben gesehen haben, derselbe, wie in reinem Wasser und daher bekannt. Der übrige Teil der Säure, also $\Sigma(S) - (SH)$, ist aber nicht als gleich der Anzahl Säureionen anzusehen, sondern es ist noch eine erhebliche Korrektur dabei anzubringen. Haben wir z. B. Zimtsäure und Anilin, so befindet sich in Lösung zimtsaures Anilin, das zwar grösstenteils in Ionen gespalten ist, aber von dem immerhin bei den hier angewandten Konzentrationen ein nicht zu vernachlässigender Teil nicht dissociiert sein wird; diesen Anteil haben wir oben mit (SB) bezeichnet. Bei den Berechnungen ist stets angenommen worden, dass diese Verbindung so stark dissociiert ist, wie Chlorlithium, und aus der Leitfähigkeit des letzteren ist für die betreffende Konzentration berechnet worden, wie gross der Betrag des nicht dissociierten Anteils ist. Wir haben also für die Anzahl freier Säureionen:

$$S' = \Sigma(S) - (SH) - (SB). \tag{2}$$

Jetzt kann die in der Lösung vorhandene Anzahl Wasserstoffionen aus der Gleichung (1) $k_1 \times (SH) = S' \times H^{\cdot}$ berechnet werden, da wir jetzt in derselben k_1, (SH) und S' kennen. Die Anzahl der Wasserstoffionen ist also:

$$H^{\cdot} = \frac{k_1 \times (SH)}{S'}. \tag{3}$$

Andererseits ist nach dem Massenwirkungsgesetz das Produkt der Wasserstoffionen mal Hydroxylionen stets konstant.

Bezeichnen wir mit K die in einem Liter reinem Wasser enthaltene Anzahl dissociierter Gramm-Moleküle des Wassers, so ist:

$$H^{\cdot} \times OH' = (K)^2 = \text{konst.} \tag{4}$$

Da uns die Gleichung (3) die Anzahl Wasserstoffionen giebt, so haben wir für die Anzahl Hydroxylionen:

$$OH' = \frac{(K)^2}{H^\cdot} = \frac{(K)^2 \times S'}{k_1 \times (SH)}. \qquad (5)$$

Ferner muss in jeder Lösung die Summe der positiven Ionen gleich derjenigen der negativen sein, daher haben wir in unserem Falle:

$$B^\cdot + H^\cdot = S' + OH'. \qquad (6)$$

Da wir oben die Werte von S', OH' und $H^\cdot$ gefunden haben, so lässt sich aus dieser Gleichung die Anzahl Basisionen $B^\cdot$ berechnen:

$$B^\cdot = S' + OH' - H^\cdot. \qquad (6a)$$

Ich will hier gleich bemerken, dass bei den in dieser Arbeit beschriebenen Beispielen der Wert für OH' stets so klein ist, dass er in dieser Gleichung neben den anderen verschwindet, und daher kann für diese Rechnungen einfach gesetzt werden:

$$B^\cdot = S' - H^\cdot. \qquad (6b)$$

Es ist aber für jeden besonderen Fall immer erst zu untersuchen, ob OH auch wirklich in dieser Gleichung vernachlässigt werden kann. Andererseits ist häufig auch $H^\cdot$ so klein gegen $S^\cdot$, dass einfach $B^\cdot = S'$ gesetzt werden darf, bei anderen Beispielen dagegen ist $H^\cdot$ sogar grösser als $B^\cdot$.

Ausser den freien Basisionen $B^\cdot$ ist ein Teil der Basis in der Lösung als Bestandteil der nicht dissociierten Verbindung (SB), deren Berechnung wir oben angegeben haben, und der Rest der Basis als nicht dissociierte, aber freie Basis (BOH) vorhanden; wir haben daher:

$$\Sigma(B) = B^\cdot + (SB) + (BOH).$$

Da die zugesetzte Menge Basis $\Sigma(B)$ bekannt ist, so finden wir aus dieser Gleichung den Wert von (BOH):

$$(BOH) = \Sigma(B) - B^\cdot - (SB). \qquad (7)$$

Nach dem Massenwirkungsgesetz haben wir folgende Beziehung zwischen dem dissociierten und dem nicht dissociierten Anteil der Base:

$$k_2 \times (BOH) = B^\cdot \times OH'. \qquad (8)$$

Da wir in dieser Gleichung jetzt BOH, $B^\cdot$ und $OH^\cdot$ kennen, so liefert sie uns den Wert der gesuchten Dissociationskonstante der Basis k_2:

$$k_2 = \frac{B^\cdot \times OH'}{(BOH)}. \qquad (9)$$

Setzen wir hier für OH' den in Gleichung (5) gefundenen Wert ein, so erhalten wir:

$$k_2 = \frac{(K)^2 \times S' \times B^\cdot}{k_1 \times (SH) \times (BOH)}. \qquad (10)$$

Dieser Ausdruck für k_2 und seine Berechnung ist einfacher, als es im ersten Augenblick scheinen mag. Handelt es sich nämlich um ver-

schiedene Versuche mit derselben Säure als Bodenkörper, so sind die drei Faktoren $(K)^2$, k_1 und (SH) stets die gleichen, unabhängig davon, welche Basis wir wählen, und welche Konzentration derselben.

Setzen wir daher:

$$\frac{(K)^2}{k_1 \times (SH)} = A, \tag{11}$$

so vereinfacht sich der Ausdruck für k_2 in:

$$k_2 = A \times \frac{S' \times B'}{BOH}. \tag{12}$$

Man sieht hieraus, dass, wenn man viele Versuche mit derselben Säure anstellt, durch einmalige Bestimmung der Grösse A die ganzen Rechnungen sehr vereinfacht werden.

Ich will noch ganz besonders darauf aufmerksam machen, dass ich hier stets als Werte für die Dissociationskonstanten k annehme, während in den Tabellen von Ostwald und von den anderen Herren in der Regel die Werte für $100\,k$ stehen.

Nehmen wir jetzt noch ein Zahlenbeispiel. Bei den später näher zu beschreibenden Versuchen fand ich, dass die Löslichkeit der Zimtsäure in einem Liter reinem Wasser beträgt 0·00331 Mol und in einem Liter einer Lösung, die 0·01 Mol Anilin enthält, ist 0·00804 Mol. In der Tabelle von Ostwald, diese Zeitschr. **3**, 422, finden wir, dass die Dissociationskonstante der Zimtsäure $k_1 = 0{\cdot}0000345$ ist.

Setzen wir in der bekannten Gleichung (vgl. z. B. Ostwald, diese Zeitschrift **3**, 174):

$$\frac{m^2}{v(1-m)} = k$$

für v, d. h. die Anzahl Liter, die 1 g-Mol enthalten, die Zahl 302, entsprechend dem für die Löslichkeit der Zimtsäure in reinem Wasser gefundenen Werte von 0·00331 Mol und für k die Zahl 0·0000355, so finden wir für $m = 0{\cdot}0984$. Nun bedeutet hier $100\,m$ den Grad der elektrolytischen Dissociation in Prozenten. Es sind also in einer gesättigten Lösung von Zimtsäure von den 0·00331 Mol dissociiert 9·84 %. Also hat die Grösse (SH), welche die nicht dissociierte Anzahl Moleküle angiebt, den Wert 0·00298 Mol.

Wir müssen nun noch die Dissociation des Wassers kennen; diese ist aber zur Zeit noch nicht genau bekannt. Ich habe das Mittel aus den vier genaueren Bestimmungen genommen, nämlich von Kohlrausch[1]),

---

[1]) Diese Zeitschr. **14**, 330.

Wijs[1]), Arrhenius-Shields[2]) und von meiner[3]). Das Mittel aus diesen Berechnungen für 25° ist $1.14 \times 10^{-7} = K$.

Diese Zahl kann leicht um einige Prozent falsch sein. Dabei ist aber zunächst zu beachten, dass der hierdurch entstehende Fehler konstant ist, so dass, wenn man z. B. bei zwei Isomeren sehen will, welches stärker ist, das Resultat durch diese Ungenauigkeit nicht beeinflusst wird. Wird später einmal die Dissociation des Wassers genauer bestimmt und hierfür K_1 gefunden, so sind die hier angegebenen Dissociationskonstanten leicht umzurechnen, indem man dieselben mit:

$$\frac{(K_1)^2}{(1.14 \times 10^{-7})^2}$$

multipliziert. (Bei einigen im folgenden angegebenen Bestimmungen fällt überhaupt durch zweimalige Anwendung dieser Zahl die Ungenauigkeit heraus.)

Wir können jetzt die Grösse A in Gleichung (11) berechnen:

$$A = \frac{(K)^2}{k_1 \times (SH)} = \frac{(1.14 \times 10^{-7})^2}{0.0000355 \times 0.00298} = 1.228 \times 10^{-7}.$$

Dieser Wert für A ist also bei allen Versuchen mit Zimtsäure derselbe, unabhängig davon, ob wir Anilin oder Toluidin zusetzen, und in welcher Konzentration.

Berechnen wir jetzt die Dissociationskonstante des Anilins aus dem Versuch, wo wir bei Zusatz von 0.01 Mol gefunden hatten, dass die gesamte Löslichkeit der Zimtsäure 0.00804 Mol ist. In dieser Lösung sind wie in reinem Wasser 0.00298 Mol nicht dissociierte Zimtsäure-Moleküle (SH) vorhanden. Von der übrigen Zimtsäure

$$0.00804 - 0.00298 = 0.00506 \text{ Mol}$$

ist ein Teil als freie Ionen und ein Teil als nicht dissociiertes zimtsaures Anilin vorhanden. Aus der Leitfähigkeit des Chlorlithiums ergiebt sich, dass bei einer Konzentration von 0.00506 Mol 7% nicht dissociiert sind, und nehmen wir daher auch für (SB) 7% oder 0.00036 Mol an. Wir finden demnach für die Anzahl der Säureionen nach Gleichung (2):

$$S' = \Sigma(S) - (SH) - (SB) = 0.00804 - 0.00298 - 0.00036 = 0.00470.$$

Die Anzahl Wasserstoffionen giebt uns Gleichung (3):

$$H^{\cdot} = \frac{k_1 \times SH}{S'} = \frac{0.0000355 \times 0.00298}{0.00470} = 0.00002.$$

---

[1]) Diese Zeitschr. **11**, 492. [2]) Diese Zeitschr. **11**, 805.

[3]) Diese Zeitschr. **20**, 293. Ich hatte dort angegeben 25 bis 26°; genauer ist die mittlere Temperatur meiner Versuche 25.6.

Nach Gleichung (6b) ist daher die Anzahl freier Anilinionen:

$$B^{\cdot} = S' - H^{\cdot} = 0{\cdot}00570 - 0{\cdot}00002 = 0{\cdot}00468.$$

In diesem Beispiel ist die Korrektion für $H^{\cdot}$ nur klein, sie kann aber, wie oben erwähnt wurde, unter Umständen sehr bedeutend sein.

Aus Gleichung (7) finden wir den Betrag der nicht dissociierten Basismenge (BOH):

$$BOH = \Sigma(B) - B^{\cdot} - (SB) = 0{\cdot}01000 - 0{\cdot}00468 - 0{\cdot}00036 = 0{\cdot}00497.$$

Jetzt können wir aus Gleichung (12) die Dissociationskonstante des Anilins berechnen:

$$k_2 = \mathrm{A} \times \frac{S' \times B^{\cdot}}{BOH} = 1{\cdot}228 \times 10^{-7} \times \frac{0{\cdot}00470 \times 0{\cdot}00468}{0{\cdot}00497} = 5{\cdot}4 \times 10^{-10}.$$

Die Korrektion für (SB) ist nicht ganz genau, es kann aber umgekehrt möglich sein, dass, wenn es bei einem Falle gelingt, sehr genaue Bestimmungen für verschiedene Konzentrationen auszuführen, man aus den Abweichungen den Betrag von (SB) berechnen kann.

3. Versuchsanordnung.

Die Löslichkeitsbestimmungen wurden auf folgende Weise ausgeführt. In einem Wasserbade von 35 cm Höhe und 40 cm Durchmesser befand sich eine Vorrichtung, um gleichzeitig 8 Flaschen rotieren lassen zu können. Die Flaschen enthielten 250 ccm und waren mit paraffinierten Korkpfropfen luftdicht verschlossen. Das Wasser war vermittelst eines Zinnkühlers destilliert und durch Durchleiten von Luft von der Kohlensäure befreit [1]).

Da es sich bei den Versuchen herausstellte, dass die Sättigung nicht leicht erreicht werden kann, wenn man mit der Temperatur von unten nach oben geht, so wurde zuerst bei ca. 35° einige Zeitlang geschüttelt und dann der Versuch noch während zwei bis drei Stunden bei 25° fortgesetzt; ich erhielt so dieselben Zahlen, als wenn ich mit der Temperatur von unten nach oben ging und sehr lange schüttelte. Nachdem die Sättigung eingetreten war, wurde vermittelst eines ∩ gebogenen Rohres, in dem sich etwas Watte befand, die Flüssigkeit in eine trockene Flasche filtriert und dabei das Ganze in Wasser von 25° gestellt, um eine Änderung der Konzentration zu vermeiden. Aus dem

[1]) Gegen Ende der Arbeit stellte ich mit gutem Erfolge die Destillation des Wassers so an, dass während der Destillation kohlensäurefreie Luft in das kochende Wasser geblasen wurde und so durch den Überdruck gleichzeitig die äussere Luft verhindert wurde, bei etwaigen Undichtigkeiten in den Apparat einzudringen.

Filtrat wurde mit einer Pipette eine bestimmte Menge herausgenommen und mit $^1/_{100}$-norm. Baryt und Phenolphtaleïn als Indikator titriert. Es wurden immer mindestens je zwei Löslichkeitsversuche angestellt, die höchstens um 1 % voneinander abweichen durften.

Die Präparate waren von Kahlbaum. Die Säuren wurden mehrere Male aus Wasser umkrystallisiert. Die Basen wurden längere Zeit mit Kalk gekocht und dann destilliert. Die Lösungen von bestimmtem Gehalt an Base wurden dargestellt, indem eine gewogene Menge Substanz in einem Masskolben aufgelöst wurde.

4. Bestimmung der Dissociationskonstanten von Anilin und Paratoluidin durch Löslichkeitserhöhung von Zimtsäure und Paranitrobenzoësäure.

Es wurden zuerst Versuche mit Zimtsäure angestellt; die Resultate sind in Tabelle 1 enthalten. Ich fand, dass die Löslichkeit der Zimtsäure in reinem Wasser beträgt 0·00331 Mol in guter Übereinstimmung mit Paul[1]), welcher 0·00332 fand. Zu der Zimtsäure

Tabelle 1.

Zimtsäure ($k_1 = 0{\cdot}0000355$).

1 Liter Wasser löst bei 25° 0·00331 g-Mol Zimtsäure.

Zimtsäure und Anilin.

Konzentration des Anilins in g-Mol pro Liter	Löslichkeit der Zimtsäure bei 25° in dieser Anilinlösung in g-Mol pro Liter	Dissociationskonstante des Anilins k_2
0·005	0·00610	$5{\cdot}4 \times 10^{-10}$
0·01	0·00804	$5{\cdot}4 \times 10^{-10}$
0·02	0·01100	$5{\cdot}6 \times 10^{-10}$
0·04	0·01543	$5{\cdot}6 \times 10^{-10}$
0·08	0·0222	$5{\cdot}9 \times 10^{-10}$
	Mittel:	$5{\cdot}6 \times 10^{-10}$

Zimtsäure und Paratoluidin.

Konzentration des p-Toluidins in g-Mol pro Liter	Löslichkeit der Zimtsäure bei 25° in dieser Toluidinlösung in g-Mol pro Liter	Dissociationskonstante des p-Toluidins k_2
0·01	0·01029	$20{\cdot}4 \times 10^{-10}$
0·02	0·01535	$20{\cdot}1 \times 10^{-10}$
0·03	0·01994	$21{\cdot}6 \times 10^{-10}$
	Mittel:	$20{\cdot}7 \times 10^{-10}$

[1]) Untersuchungen über fraktionierte Fällung: Diese Zeitschr. 14, 105.

wurde Anilin in wechselnden Mengen zugesetzt, so dass die Lösungen 0·005, 0·01, 0·02, 0·04, 0·08 Mol Anilin enthielten. Wie man aus Tab. 1 sieht, stimmen die für diese verschiedenen Konzentrationen gefundenen Konstanten gut überein, wobei man beachten muss, dass kleine Versuchsfehler auf die Berechnung der Konstanten von sehr grossem Einfluss sind, besonders wenn bei geringem Zusatz von Base die Löslichkeitserhöhung beinahe der ganzen Menge Base entspricht. Daher sind beim Paratoluidin in Tabelle 1 nur die Versuche mit 0·01, 0·02 und 0·03 Mol angeführt; andererseits treten bei der Anwendung grösserer Konzentrationen Störungen auf.

In Tabelle 2 sind die mit Paranitrobenzoësäure erhaltenen Resultate verzeichnet. Für die Löslichkeit dieser Säure in reinem Wasser fand ich 0·00164 Mol, während Paul in seiner oben erwähnten Arbeit 0·00166 Mol angiebt. Wie man aus Tabelle 2 ersieht, stimmen die für die verschiedenen Konzentrationen von Anilin und *p*-Toluidin erhaltenen Konstanten sowohl untereinander als auch mit den bei Zimtsäure erhaltenen gut überein.

Das Mittel aus den Bestimmungen der Dissociationskonstante für Anilin ist bei der Zimtsäure $5{\cdot}6 \times 10^{-10}$ und bei der *p*-Nitrobenzoësäure $5{\cdot}8 \times 10^{-10}$, also eine gute Übereinstimmung.

Tabelle 2.

Paranitrobenzoësäure ($k_1 = 0{\cdot}000396$).

1 Liter Wasser löst bei 25° 0·00164 g-Mol *p*-Nitrobenzoësäure.

Paranitrobenzoësäure und Anilin.

Konzentration des Anilins in g-Mol pro Liter	Löslichkeit der p-Nitrobenzoësäure bei 25° in dieser Anilinlösung in g-Mol pro Liter	Dissociationskonstante des Anilins k_2
0·01	0·00841	$5{\cdot}7 \times 10^{-10}$
0·02	0·01379	$6{\cdot}0 \times 10^{-10}$
0·04	0·02172	$5{\cdot}7 \times 10^{-10}$
0·08	0·0347	$5{\cdot}9 \times 10^{-10}$
	Mittel:	$5{\cdot}8 \times 10^{-10}$

Paranitrobenzoësäure und Paratoluidin.

Konzentration des *p*-Toluidins in g-Mol pro Liter	Löslichkeit der *p*-Nitrobenzoësäure bei 25° in dieser Toluidinlösung in g-Mol pro Liter	Dissociationskonstante des *p*-Toluidins k_2
0·01	0·01000	$21{\cdot}1 \times 10^{-10}$
0·02	0·01737	$19{\cdot}0 \times 10^{-10}$
0·03	0·02451	$21{\cdot}5 \times 10^{-10}$
	Mittel:	$20{\cdot}5 \times 10^{-10}$

Das Mittel der Bestimmungen der Dissociationskonstante für *p*-Toluidin ist bei der Zimtsäure $20{\cdot}7 \times 10^{-10}$ und bei der *p*-Nitrobenzoesäure $20{\cdot}5 \times 10^{-10}$, also ebenfalls eine gute Übereinstimmung.

Im allgemeinen ist es natürlich am vorteilhaftesten, möglichst viel Base hinzuzufügen, um grosse Löslichkeitserhöhungen zu erhalten. Dabei darf man aber nicht vergessen, dass es hierbei nicht erlaubt ist, eine gewisse Grenze zu überschreiten, weil man bei zu grossem Zusatz von z. B. Anilin das Medium ändert: wir lösen dann Zimtsäure nicht mehr in Wasser, sondern in wässerigem Anilin, und hierin kann die Löslichkeit der Säure ebensogut eine andere sein, wie diejenige in wässerigem Alkohol eine andere ist, als in reinem Wasser.

Die gute Übereinstimmung der Konstanten dürfte wohl schon ein genügender experimenteller Beweis für die Brauchbarkeit der Methode sein. Ich habe aber gerade Anilin und *p*-Toluidin für die Versuche gewählt, weil die Dissociationskonstanten dieser beiden Verbindungen schon von Bredig auf einem anderen Wege bestimmt worden sind, und der Vergleich mit diesen Zahlen giebt uns einen neuen Beweis für die Richtigkeit der vorliegenden Resultate.

5. Bestimmungen der Dissociationskonstanten des Anilins und *p*-Toluidins durch Bredig.

Bredig[1]) hat die Dissociationskonstanten des Anilins und *p*-Toluidins auf folgende Weise gefunden. Er bestimmte z. B. die Leitfähigkeit des salzsauren Anilins in reinem Wasser und diejenige in Wasser, welches überschüssiges Anilin enthält. Im ersten Falle ist die Salzsäure teilweise hydrolytisch abgespalten, im zweiten Falle wird diese Hydrolyse durch den Überschuss von Anilin verhindert. Aus den so erhaltenen Zahlen lässt sich auf eine in der zitierten Arbeit angegebene Weise das Verhältnis der Dissociationskonstante des Anilins zu der des Wassers berechnen. Dieses Verhältnis hat Bredig angegeben. Um die Dissociationskonstante selbst zu finden, muss man das Verhältnis mit der die Dissociationskonstante des Wassers ausdrückenden Zahl multiplizieren. Es fragt sich aber, welches diese Zahl ist. Gewöhnlich versteht man unter Dissociation des Wassers die Zahl, die angiebt, wieviel dissociierte g-Moleküle Wasser in einem Liter reinen Wassers enthalten sind, und dieses ist auch immer die in meiner Arbeit angenommene Bedeutung. (Es wurde hierfür der Wert $1{\cdot}14 \times 10^{-7}$ angenommen.)

---

[1]) Diese Zeitschr. **13**, 321.

Dann könnte man aber noch die Dissociationskonstante des Wassers ebenso berechnen, wie es in Gleichung (1) und (8) für die Säuren und Basen geschehen ist. Wir haben also für das Wasser die Gleichung:

$$K \times (H_2O) = H^{\cdot} \times OH'.$$

In diese Gleichung wäre danach zu setzen:

$$H_2O = \frac{1000}{18} \text{ und } H = OH = 1{\cdot}14 \times 10^{-7},$$

daher wäre K

$$K = (1{\cdot}14 \times 10^{-7})^2 \times \frac{18}{1000} = 2{\cdot}3 \times 10^{-16}.$$

Diese Zahl für die Dissociation des Wassers unterscheidet sich von der anderen um den Faktor $\frac{18}{1000}$. Da aus der Ableitung von Arrhenius[1]), auf welcher die Versuche von Bredig beruhen, wohl nicht mit völliger Sicherheit hervorgeht, welche von beiden Zahlen zu nehmen ist, so habe ich besonders aus diesem Grunde aus den Versuchen von Bredig die Dissociationskonstanten des Anilins und p-Toluidins analog der oben für die Löslichkeitsversuche gegebenen Weise, wie folgt, berechnet.

Bredig fand, dass wenn ein g-Mol salzsaures Anilin in 1024 Litern Wasser aufgelöst ist, 14·4 % hydrolysiert sind. Diese Lösung enthält also 0·00098 g-Mol salzsaures Anilin, von denen 0·000141 g-Mol hydrolysiert und 0·00084 g-Mol nicht hydrolysiert sind. Das salzsaure Anilin, das nicht hydrolysiert ist, ist zum grössten Teil dissociiert. Nehmen wir auch hier an, dass der Grad dieser Dissociation derselbe ist, wie bei Chlorlithium, so beträgt der nicht dissociierte Anteil 4 %. Es sind also 0·00080 g-Mol salzsaures Anilin in Ionen gespalten, und die Anzahl Anilinionen $B^{\cdot}$ in dieser Lösung beträgt daher 0·00080 g-Mol. Der Anteil des Anilins, der nicht dissociiert oder an Salzsäure gebunden ist, also (BOH), ist gleich der hydrolysierten Menge, daher gleich 0·000141. Man kann infolge der grossen Verdünnung annehmen, dass die Salzsäure, die hydrolytisch abgespalten ist, nämlich 0·000141, vollständig in Ionen gespalten ist. Daher ist die Anzahl der in der Lösung enthaltenen Wasserstoffionen gleich 0·000141. Folglich sind in der Lösung $\frac{(K)^2}{0{\cdot}000141}$ Mol Hydroxylionen enthalten.

Wir können jetzt die Dissociationskonstante k des Anilins aus der Gleichung: $k \times (BOH) = B^{\cdot} \times OH'$ berechnen.

[1]) Diese Zeitschr. 5, 17.

$$k = \frac{B^{\cdot} \times OH'}{BOH} = \frac{(K)^2 \times 0{\cdot}00080}{0{\cdot}000141 \times 0{\cdot}000141}$$

bei Annahme von $K = 1{\cdot}14 \times 10^{-7}$ erhalten wir:

$$k = 5{\cdot}3 \times 10^{-10}.$$

Dagegen hatte **Bredig** für diese Konzentration das Verhältnis der Dissociationskonstante des Anilins zu der des Wassers berechnet zu 42×10^3. Multiplizieren wir diese Zahl mit $(1{\cdot}14 \times 10^{-7})^2$, so erhalten wir in diesem Falle für die Dissociationskonstante des Anilins $5{\cdot}5 \times 10^{-10}$.

Auf dieselbe Weise sind alle Zahlen von **Bredig** für Anilin und *p*-Toluidin umgerechnet worden und stehen in den Tabellen 3 und 4.

Tabelle 3.

Dissociationskonstante des Anilins nach Versuchen von **Bredig**.

Verdünnung des Anilinchlorhydrids in Litern pro 1 g-Mol	Hydrolytischer Zersetzungsgrad in %	Dissociationskonstante des Anilins	
		Nach Berechnung von Bredig	Neue Berechnung
32	2·63	$5{\cdot}8 \times 10^{-10}$	$5{\cdot}1 \times 10^{-10}$
64	3·90	5·2	4·7
128	5·47	5·2	4·8
256	7·68	5·2	4·9
512	10·4	5·5	5·3
1024	14·4	5·5	5·3
	Mittel:	$5{\cdot}4 \times 10^{-10}$	$5{\cdot}0 \times 10^{-10}$

Tabelle 4.

Dissociationskonstante des *p*-Toluidins nach Versuchen von **Bredig**.

Verdünnung des *p*-Toluidinchlorhydrids in Litern pro 1 g-Mol	Hydrolytischer Zersetzungsgrad in %	Dissociationskonstante des *p*-Toluidins	
		Nach Berechnung von Bredig	Neue Berechnung
32	1·53	$17{\cdot}5 \times 10^{-10}$	$15{\cdot}3 \times 10^{-10}$
64	2·19	17·0	15·3
128	3·16	16·1	14·8
256	4·34	16·9	15·7
512	5·90	17·9	17·1
1024	8·33	17·5	16·9
	Mittel:	$17{\cdot}2 \times 10^{-10}$	$15{\cdot}9 \times 10^{-10}$

Vergleichen wir jetzt das Mittel unserer Zahlen mit denen von **Bredig**:

Anilin.

Bredig		Löslichkeitsversuche	
alte Berechnung	neue Berechnung	Zimtsäure	*p*-Nitrobenzoësäure
$5{\cdot}4 \times 10^{-10}$	$5{\cdot}0 \times 10^{-10}$	$5{\cdot}6 \times 10^{-10}$	$5{\cdot}8 \times 10^{-10}$

Paratoluidin.

Bredig		Löslichkeitsversuche	
alte Berechnung	neue Berechnung	Zimtsäure	p-Nitrobenzoësäure
$17{\cdot}2 \times 10^{-10}$	$15{\cdot}9 \times 10^{-10}$	$20{\cdot}7 \times 10^{-10}$	$20{\cdot}5 \times 10^{-10}$

Wir sehen zunächst, dass die beiden Berechnungsarten der Zahlen von Bredig ungefähr dasselbe Resultat geben. Bei beiden Verbindungen giebt die neue Berechnung eine um ca. 8 % niedrigere Konstante als die alte, sie zeigt aber, welche Zahl für die Dissociation des Wassers bei der alten Berechnungsweise zu nehmen ist. Bei beiden Verbindungen ist die aus den Löslichkeitsbestimmungen berechnete Konstante etwas höher als die von Bredig, und zwar stimmen sie mit der alten Berechnung besser überein als mit der neuen.

Wenn man bedenkt, dass bei beiden Methoden die Versuchsfehler das Resultat sehr wesentlich beeinflussen, so wird man wohl sagen können, dass diese auf vollständig verschiedenem Wege gefundenen Zahlen besser übereinstimmen, als a priori zu erwarten war.

Die auf der Löslichkeitserhöhung beruhende Methode giebt nur brauchbare Resultate, wenn man im Besitz einer geeigneten analytischen oder anderen Methode ist, um die Löslichkeitserhöhung genügend genau bestimmen zu können. Andererseits wäre es sehr wünschenswert, wenn die Bestimmungen nach der Methode von Bredig mit einer anderen Säure als Salzsäure wiederholt würden, so wie ich hier die Versuche mit zwei verschiedenen Säuren, Zimtsäure und p-Nitrobenzoësäure, ausgeführt habe. Man würde so eine gewisse Kontrolle für die Genauigkeit der Methode haben.

Die Methode von Bredig hat den Nachteil, dass die betreffende Verbindung nicht zu schwer löslich sein darf, da man die Leitfähigkeit des Salzes in Gegenwart der freien Base bestimmen muss. Die hier beschriebene Methode braucht in diesem Falle noch nicht zu versagen. Wie wir später sehen werden, kann man nämlich die schwer lösliche Verbindung als Bodenkörper nehmen und dann durch Zusatz von einer Säure von bekannter Dissociationskonstante aus der Löslichkeitserhöhung die Konstante der Base berechnen.

Ebenso wie die Methode von Bredig kann diese hier beschriebene umgekehrt zur Bestimmung der Dissociationskonstanten von Säuren benutzt werden.

Zweiter Teil.

Bestimmung der Dissociationskonstanten der drei Nitraniline.

1. Bestimmung durch Löslichkeitserhöhung der Paranitrobenzoësäure.

Um einige praktische Anwendungen der Methode zu haben, habe ich die Dissociationskonstanten der drei Nitraniline zu bestimmen versucht, über welche wohl qualitative, aber, soviel ich weiss, noch keine quantitative Versuche vorliegen. Diese Verbindungen sind nicht nur sehr schwach basisch, sondern auch sehr schwer löslich, nämlich ca. 1 g pro Liter, und daher dürften wohl die gewöhnlichen Methoden hier versagen. Ich untersuchte zunächst die Löslichkeitserhöhung der Paranitrobenzoësäure bei Zusatz von den Nitranilinen. Es stellte sich dabei heraus, dass das Metanitranilin die grösste Erhöhung giebt und daher die stärkste Base ist. Bedeutend geringer war die Erhöhung bei dem Paranitranilin; sie betrug bei einem Zusatz von 0·0051 Mol nur 1 ccm $^1/_{100}$ Baryt für 100 ccm Lösung, während der Löslichkeit der Säure in reinem Wasser 16 ccm Baryt entsprechen. Bei dem Orthonitranilin war die Löslichkeitserhöhung so gering, dass keine Konstante mehr daraus berechnet werden konnte. Auch diese Verbindung ist schwer löslich; wäre sie leichter löslich, so würde man doch vielleicht so viel von ihr zusetzen können, um eine genügende Erhöhung zu erzielen.

Die Berechnung erfolgte hier, wie sie im ersten Teil beschrieben worden ist.

Die Resultate für das Meta- und Paranitranilin waren folgende:

Metanitranilin.

In einer Lösung, die 0·0070 Mol *m*-Nitranilin enthielt, betrug die Löslichkeitserhöhung der *p*-Nitrobenzoësäure 0·000488 Mol; daraus berechnet sich die Dissociationskonstante des Metanitranilins zu $4{\cdot}2 \times 10^{-12}$.

Paranitranilin.

In einer Lösung, die 0·0051 Mol *p*-Nitranilin enthielt, betrug die Löslichkeitserhöhung der *p*-Nitrobenzoësäure 0·000124 Mol; daraus berechnet sich die Dissociationskonstante des Paranitranilins zu $1{\cdot}1 \times 10^{-12}$.

2. Versuche mit Parabrombenzoësäure.

Da die Löslichkeitserhöhung umso grösser wird, je stärker die Säure ist, so müsste man hier bei den schwachen Basen eine möglichst starke Säure wählen. In Wirklichkeit können wir aber leider die Em-

pfindlichkeit der Methode nicht viel mehr steigern, da in einer gesättigten Lösung von Paranitrobenzoësäure schon 39 % dissociiert sind (bei der Zimtsäure nur 10 %). Vorteilhaft ist es vielleicht auch, wenn die Säure sehr schwer löslich ist; es lassen sich dann kleine Löslichkeitserhöhungen unter Umständen mit etwas grösserer Genauigkeit bestimmen. Aber auch hier kommt man bald an eine Grenze, da dann besonders durch den Einfluss der Kohlensäure die Titrationen mit Baryt und Phenolphtaleïn zu ungenau werden, doch liessen sich in manchen derartigen Fällen vielleicht andere Methoden ausfindig machen, um die Löslichkeitserhöhung zu bestimmen, wie z. B. die Kolorimetrie. Andererseits sind aber Säuren für diese Versuche noch verwendbar, die so schwer löslich sind, dass weder ihre Löslichkeit in reinem Wasser, noch ihre Dissociationskonstante messbar ist, wenn nur noch die durch Zusatz einer Base bedingte Löslichkeitserhöhung genügend genau bestimmbar ist. Um ein Beispiel hierfür zu haben, stellte ich Versuche mit Parabrombenzoësäure an, von welcher Ostwald[1]) sagt: „*p*-Brombenzoësäure entzieht sich durch ihre Unlöslichkeit in Wasser der Untersuchung" (d. h. der Untersuchung ihrer Dissociationskonstante durch die elektrische Leitfähigkeit).

Es stellte sich allerdings bei der Untersuchung heraus, dass die Löslichkeit dieser Säure noch immer so gross ist, dass sie nicht vernachlässigt werden kann; 100 ccm der gesättigten Lösung entsprechen nämlich ca. 3 ccm $^1/_{100}$ Baryt, aber man sieht aus diesem Beispiel doch schon, wie ein derartiger Fall zu behandeln ist.

Für die Löslichkeit der *p*-Brombenzoësäure in reinem Wasser wurde gefunden 0·000284 Mol. Bei Zusatz von 0·01000 Mol Paratoluidin beträgt die Erhöhung der Löslichkeit 0·00355 Mol. Nehmen wir zunächst an, dass diese Löslichkeitserhöhung gleich der in der Lösung vorhandenen Anzahl Säureionen plus der für die wegen der nicht vollständigen Dissociation von (SB), also hier von *p*-nitrobenzoësaurem *p*-Toluidin, anzubringenden Korrektion ist.

Für (SB) nehmen wir aus der Leitfähigkeit des Chlorlithiums an 0·00023 Mol. Also ist die Anzahl Säureionen $S' = 0{\cdot}00355 - 0{\cdot}00023 = 0{\cdot}00332$. Nehmen wir ferner zunächst an, dass die Anzahl der Basisionen gleich der der Säureionen, also $B^{\cdot} = 0{\cdot}00332$ ist. Dann haben wir für die Menge nicht dissociierter Base:

$$(BOH) = \Sigma(B) - B^{\cdot} - (SB) = 0{\cdot}01000 - 0{\cdot}00332 - 0{\cdot}00023 = 0{\cdot}00645.$$

---

[1]) Diese Zeitschr. 3, 256.

Nehmen wir für die Dissociationskonstante des p-Toluidins das Mittel der beiden im ersten Teil beschriebenen Versuchsreihen, nämlich $k_2 = 20{\cdot}6 \times 10^{-10}$ an. Wir können jetzt die in der Lösung vorhandene Anzahl Hydroxylionen nach Gleichung (8) berechnen:

$$OH' = \frac{k_2 \times (BOH)}{B^{\cdot}} = \frac{2{\cdot}06 \times 10^{-9} \times 0{\cdot}00645}{0{\cdot}00332}.$$

Daher haben wir für die Anzahl Wasserstoffionen nach Gleichung (4):

$$H^{\cdot} = \frac{(K)^2}{OH'} = \frac{(K)^2 \times 0{\cdot}00332}{2{\cdot}06 \times 10^{-9} \times 0{\cdot}00645}.$$

Wie wir oben (Gleichung 1a) gesehen haben, ist das Produkt der Dissociationskonstante der Säure mal dem nicht dissociierten Anteil der Säure $k_1 \times (SH)$ stets konstant, und diese Konstante können wir jetzt berechnen:

$$k_1 \times (SH) = \text{konst.} = S' \times H^{\cdot} = \frac{(K)^2 \times 0{\cdot}00332 \times 0{\cdot}00332}{2{\cdot}06 \times 10^{-9} \times 0{\cdot}00645} = 1{\cdot}08 \times 10^{-8}.$$

Diese Konstante $1{\cdot}08 \times 10^{-8}$ giebt uns also das Produkt $k_1 \times (SH)$, und zwar müssen wir (innerhalb der Versuchsfehler natürlich) stets denselben Ausdruck finden, gleichgültig welche Konzentration das zugesetzte Toluidin hat, und ob wir eine andere Base wählen. Es ist dies zwar ohne weiteres verständlich, ich mache aber besonders darauf aufmerksam, um zu zeigen, dass man nicht etwa durch zwei verschiedene Versuche zwei verschiedene Gleichungen erhalten kann, aus denen dann der Wert für jeden einzelnen der beiden Faktoren k_1 und (SH) ermittelt werden könnte. Dieses ist so nicht möglich.

Wäre die Löslichkeit der p-Brombenzoësäure so gering, dass dieselbe vernachlässigt werden könnte, so würde diese Ermittelung des Wertes des konstanten Produktes $k_1 \times (SH) = \text{konst.}$ schon genügen, um jetzt mit Hilfe dieser Säure unbekannte Dissociationskonstanten von Basen zu berechnen. Aus dem durch Gleichung (10) angegebenen Ausdruck für k_2:

$$k_2 = \frac{(K)^2 \times S' \times B^{\cdot}}{k_1 \times (SH) \times (BOH)}$$

sehen wir nämlich, dass wir k_2 einer Base berechnen können, sobald wir durch einen Versuch gefunden haben, um wieviel die Löslichkeit der p-Brombenzoësäure durch eine bestimmte Menge der Base erhöht wird. In dem obigen Ausdruck kommen k_1 und (SH) nur als Produkt vor, dessen Wert wir ja nun kennen. Ebenso ist K bekannt. S' ist gleich der Löslichkeitserhöhung [nach Abzug der Korrektion für (SB)]. Die Anzahl der Wasserstoffionen ist nach Gleichung (3):

$$H^{\cdot} = \frac{k_1 \times (SH)}{S'}.$$

Auch hier kommen k_1 und (SH) nur als Produkt vor. Wir können daher die Anzahl Wasserstoffionen berechnen und dadurch auch die der Basisionen, die nach Gleichung (6b) $B^{\cdot} = S' - H^{\cdot}$ ist. (BOH) endlich wird aus Gleichung (7) berechnet. Man braucht also in diesem Falle weder die Dissociationskonstante, noch die Löslichkeit der Säure zu kennen, falls letztere sehr gering ist.

Anders liegt die Sache in unserem Beispiel bei der *p*-Brombenzoësäure, wo die Löslichkeit immerhin nicht unbedeutend ist. Die oben gefundene Konstante $1{\cdot}08 \times 10^{-8}$ ist nur eine erste Annäherung. Wir können aber gleichzeitig in diesem speziellen Falle die Dissociationskonstante der *p*-Brombenzoësäure berechnen.

Haben wir eine gesättigte Lösung von *p*-Brombenzoësäure in reinem Wasser, so ist $S' = H^{\cdot}$; da aber, wie wir gesehen haben, immer:

$$k_1 \times (SH) = S' \times H^{\cdot} = \text{konst.} = 1{\cdot}08 \times 10^{-8}$$

ist, so ist $S' = \sqrt{1{\cdot}08 \times 10^{-8}} = 1{\cdot}04 \times 10^{-4}$. Die gesättigte Lösung enthält 0·000284 Mol, also ist $(SH) = 0{\cdot}000284 - 0{\cdot}000104 = 0{\cdot}000180$.

Als erste Annäherung berechnet sich für die Dissociationskonstante der *p*-Brombenzoësäure:

$$k_1 = \frac{(S')^2}{(SH)} = \frac{1{\cdot}08 \times 10^{-8}}{0.000180} = 0{\cdot}000060.$$

Wir können jetzt eine zweite genauere Berechnung anstellen. Wie wir soeben gesehen haben, enthält die gesättigte Lösung bei reinem Wasser 0·000104 Mol dissociierte *p*-Brombenzoësäure, und um die Gesamtzahl der freien Säureionen zu haben, müssen wir diese Zahl zu der Löslichkeitserhöhung addieren.

$$0{\cdot}00355 + 0{\cdot}00010 = 0{\cdot}00365 = S' + (SB).$$

Wenn $(SB) = 0{\cdot}00023$ ist, so ist $S = 0{\cdot}00342$.

Die Anzahl Wasserstoffionen ist gleich $\dfrac{1{\cdot}08 \times 10^{-8}}{0{\cdot}00342} = 0{\cdot}000003$.

Also ist:

$$B^{\cdot} = 0{\cdot}00342$$
$$BOH = 0{\cdot}00635.$$

Wir erhalten daher dieses Mal für die Konstante:

$$\text{Konst.} = \frac{(K)^2 \times 0{\cdot}00342 \times 0{\cdot}00342}{0{\cdot}00635 \times 2{\cdot}06 \times 10^{-9}} = 1{\cdot}16 \times 10^{-8}.$$

Für die Dissociationskonstante der *p*-Brombenzoësäure finden wir nach dieser zweiten Berechnung:

$$k_1 = 0{\cdot}000066.$$

Eine dritte Berechnung der Konstante für $k_1 \times (SH)$ und der Dissociationskonstante giebt nur einen Unterschied, der innerhalb der Versuchsfehler liegt.

In der mehrfach citierten Arbeit von Paul ist die Dissociationskonstante der *p*-Brombenzoësäure angegeben zu 0·00835, leider ohne Litteraturangabe, bezw. Details. Die Löslichkeit[1]) der Säure giebt er in guter Übereinstimmung mit der hier gefundenen Zahl 0·000284 Mol an zu 0·000281 Mol. Falls die von Paul angegebene Zahl für die Dissociationskonstante die richtigere ist, so lässt sich die Abweichung der von mir gefundenen nicht durch die ungenaue Zahl für die Dissociation des Wassers erklären, da dieser Fehler durch zweimalige Anwendung dieser Zahl (zuerst bei Berechnung der Konstante des *p*-Toluidins) herausfällt, sondern die Ursache wird wohl in der ungenauen Bestimmung der Löslichkeit liegen, so kann durch die Kohlensäure die Löslichkeitsbestimmung zu hoch und dadurch die Konstante zu niedrig ausfallen. Schliesslich kam es mir auch auf die Bestimmung dieser Dissociationskonstante weniger an, und die Übereinstimmung ist in Anbetracht der experimentellen Schwierigkeiten immerhin eine genügende.

Ferner wurde noch zur Kontrolle ein Versuch angestellt mit Zusatz von 0·005 Mol *p*-Toluidin. Die Löslichkeitserhöhung war 0·00226 Mol. Die daraus berechnete Konstante für $k_1 \times (SH)$ ist gleich $1{\cdot}20 \times 10^{-8}$.

Die im folgenden erwähnten Versuche wurden alle mit der bei Zusatz von 0·01 Mol *p*-Toluidin erhaltenen Konstanten $1{\cdot}16 \times 10^{-8}$ berechnet.

Dieser Wert für $k_1 \times (SH)$ wurde also in die Gleichung (10) eingesetzt und dann die Dissociationskonstante der Basis auf die oben angegebene Weise berechnet.

Die Resultate waren folgende:

Metanitranilin.

In einer Lösung, die 0·00703 Mol *m*-Nitranilin enthielt, war die Löslichkeitserhöhung der *p*-Brombenzoësäure 0·000107 Mol; daraus berechnet sich die Dissociationskonstante des Metanitranilins zu $5{\cdot}3 \times 10^{-12}$.

Paranitranilin.

In einer Lösung, die 0·00505 Mol *p*-Nitranilin enthielt, war die Löslichkeitserhöhung der *p*-Brombenzoësäure 0·000025 Mol. Daraus berechnet sich die Dissociationskonstante des Paranitranilins zu $1{\cdot}3 \times 10^{-12}$.

---

[1]) In der Tabelle von Paul: diese Zeitschrift **14**, 111 (1894) ist ein Druckfehler bei der „*p*-Brombenzoësäure“ vorhanden: die Zahlen für dissociierte und nicht dissociierte Anzahl Millimol sind miteinander vertauscht.

Bei dem Paranitranilin war die Löslichkeitserhöhung nur sehr gering, sie betrug für 100 ccm der gesättigten Lösung nur 0·2 ccm $^1/_{100}$ Baryt. Man sieht hieraus, dass der Vorteil bei der Anwendung einer schwer löslichen Säure kein bedeutender ist. Vielleicht wird es gelingen, auf einem anderen Wege diese kleinen Unterschiede in der Löslichkeit genauer zu bestimmen. Die Dissociationskonstante des Orthonitranilins konnte auch mit der *p*-Brombenzoësäure nicht bestimmt werden.

Übrigens stimmen die für die beiden Nitraniline mit den beiden verschiedenen Säuren erhaltenen Resultate in Anbetracht der grossen Versuchsfehler untereinander genügend gut überein:

Dissociationskonstante des Metanitranilins:
bei *p*-Nitrobenzoësäure $4{\cdot}2 \times 10^{-12}$; bei *p*-Brombenzoësäure $5{\cdot}3 \times 10^{-12}$.

Dissociationskonstante des Paranitranilins:
bei *p*-Nitrobenzoësäure $1{\cdot}1 \times 10^{-12}$; bei *p*-Brombenzoësäure $1{\cdot}3 \times 10^{-12}$.

3. Bestimmung der Dissociationskonstante des Orthonitranilins.

Wegen der geringen Löslichkeit des Orthonitranilins konnte bei dieser schwachen Base keine genügende Löslichkeitserhöhung erzielt werden. Deshalb versagt aber die Methode bei dieser Verbindung noch nicht, sie muss nur entsprechend abgeändert werden. Es wurde hier in diesem Falle das *o*-Nitranilin als Bodenkörper benutzt und die Löslichkeitserhöhung dieser Base bei Zusatz von Säuren bestimmt. Die Base ist aber so schwach, dass die starke Salzsäure in einer Konzentration von über 2 % genommen werden musste, um eine erhebliche Zunahme der Löslichkeit zu erreichen.

Da die gewöhnlichen analytischen Methoden für diese Bestimmungen nicht geeignet sind, so wurden die Löslichkeiten kolorimetrisch bestimmt. Das von A. Krüss in Hamburg nach Angaben von H. Krüss[1]) angefertigte Instrument gab zunächst sehr unbefriedigende Einstellungen. Waren beide Gefässe des Kolorimeters mit derselben Flüssigkeit in gleicher Höhe angefüllt, so zeigten beide Felder verschiedene Helligkeit und dadurch auch eine verschiedene Farbennüance, so dass ein genaueres Einstellen nicht möglich war. Zur Beleuchtung beider Felder diente in der ursprünglichen Form ein grosser Spiegel. Ich liess den Apparat von unserem Instituts-Mechaniker so abändern, dass der eine

[1]) Diese Zeitschr. **5**, 325 (1894).

grosse Spiegel durch zwei kleine ersetzt wurde, so dass jedes der beiden Felder für sich unabhängig von dem anderen beleuchtet werden konnte, und zwar je nach Bedarf verschieden hell, was durch eine Vorrichtung erzielt wurde, welche es gestattete, jedem der beiden Spiegel eine beliebig starke Neigung zu geben. Sollte eine Messung gemacht werden, so wurde zunächst in beide Gefässe dieselbe Flüssigkeit in gleicher Höhe gegossen und dann die Neigung der beiden Spiegel so lange geändert, bis beide Felder gleich hell erschienen. Dann wurde die Messung angestellt, indem bei der zu untersuchenden Flüssigkeit zuerst das Niveau zu hoch gemacht wurde, so dass ihr Feld dunkler, und dann zu tief, so dass ihr Feld heller als dasjenige der Vergleichsflüssigkeit erschien. Aus beiden Ablesungen wurde das Mittel genommen und die Einstellung wiederholt.

Zuerst wurden, um eine Kontrolle zu haben, Versuche mit Metanitranilin, deren Konstante schon oben gefunden worden ist, angestellt. Die Lösungen dieser Substanz sind aber nicht besonders stark gefärbt, und daher fielen diese Bestimmungen so ungenau aus, dass ich auf dieselben nicht weiter eingehen will[1]). Besser gelangen die Versuche mit dem Orthonitranilin, deren Lösungen stärker gefärbt waren. Die einzelnen Ablesungen wichen nur gegen 2 % voneinander ab, aber die Versuche stimmten untereinander nicht so gut. Vielleicht sind diese Abweichungen nicht allein durch das Kolorimeter veranlasst worden, sondern rühren auch z. B. von der Veränderlichkeit der Farbe durch Oxydation u. s. w. her.

Die Resultate, die bei dem Orthonitranilin bei Zusatz von Salzsäure erhalten wurden, sind so berechnet worden: Die Löslichkeit des *o*-Nitranilins in reinem Wasser von 25° ist 0·0091 Mol. Bei Zusatz von 0·63 Mol Salzsäure ist die Löslichkeitserhöhung des *o*-Nitranilins 0·0052 Mol. Aus der elektrischen Leitfähigkeit berechnet sich die dissociierte Menge Salzsäure zu 0·52 Mol. Man kann hier annehmen, dass die Zahl der Wasserstoffionen gleich der der Säureionen, also gleich 0·52, und die Hydroxylionen gleich $\frac{(K)^2}{0{\cdot}52}$ ist. Die Anzahl der Basisionen ist gleich der Löslichkeitserhöhung 0·0052 minus der Korrektion für (SB). Ist letztere gleich 0·0003, so ist die Anzahl Basisionen gleich 0·0049. Die Menge nicht dissociierter Basis ist gleich der Löslichkeit des *o*-Nitranilins in reinem Wasser, 0·0091 Mol, da wegen der niedrigen Dissociationskonstante der in reinem Wasser nicht dissociierte Anteil zu vernachlässigen ist. Wir haben also:

---

[1]) Vergl. Carnelly und Thomson, Journ. of the chem. soc. **53**, 786 (1888).

$$k_2(BOH) = B^{\cdot} \times OH' = B$$

$$k_2 = \frac{B^{\cdot} \times OH'}{(BOH)} = \frac{(K)^2 \times 0{\cdot}0049}{0{\cdot}52 \times 0{\cdot}0091} = 0{\cdot}013 \times 10^{-12}.$$

Ausser diesem Versuche sind noch zwei andere mit Salzsäure von ca. 3% und 4% angestellt, deren Resultate in Tabelle 5 enthalten sind. Das Mittel der Konstanten ist $0{\cdot}015 \times 10^{-12}$.

Tabelle 5.

Orthonitranilin.

1 Liter Wasser löst bei 25° 0·0091 Mol Orthonitranilin.

Orthonitranilin und Salzsäure.

Konzentration der Salzsäure in g-Mol pro 1 Liter	Löslichkeitserhöhung des Orthonitranilins in dieser Salzsäure in g-Mol pro Lit.	Dissociationskonstante des Orthonitranilins
0·63	0·0052	$0{\cdot}013 \times 10^{-12}$
0·95	0·0083	$0{\cdot}014 \times 10^{-12}$
1·26	0·0124	$0{\cdot}017 \times 10^{-12}$
	Mittel:	$0{\cdot}015 \times 10^{-12}$

Auf einen Punkt möchte ich hierbei noch besonders aufmerksam machen, dass nämlich die Löslichkeitserhöhung des Nitranilins noch nicht einem Hundertstel der zugesetzten Menge Salzsäure entspricht (vergl. dagegen die später zu besprechende Tabelle 9). Es dürfte dieses vielleicht auch ein gewisses praktisches Interesse haben dadurch, dass man auf diese Weise mehrere Basen, wie z. B. die drei Nitraniline, voneinander trennen und die Art der Trennung quantitativ berechnen kann[1]).

Wir sind hier so ziemlich an der Grenze der Brauchbarkeit der Methode angelangt. Die Dissociationskonstante des Orthonitranilins ist nicht mehr sehr weit von derjenigen des Wassers entfernt. Wie wir oben (S. 397) gesehen haben, ist letztere, ebenso wie bei der Base berechnet, gleich $(1{\cdot}14 \times 10^{-7})^2 \times \frac{18}{1000} = 2{\cdot}3 \times 10^{-16}$, während die Konstante des *o*-Nitranilins $= 1{\cdot}5 \times 10^{-14}$ ist.

Dritter Teil.

Bestimmung der Löslichkeiten ohne Analyse.

Die hier beschriebene Methode zur Bestimmung von Dissociationskonstanten kann zahlreiche Abänderungen erfahren. Es konnte aber

---

[1]) Vgl. die citierte Arbeit von Paul: Untersuchung über fraktionierte Fällung. Diese Zeitschr. **14**, 105 (1894).

nicht der Zweck der vorliegenden Ardeit sein, dieses Thema erschöpfend zu behandeln. Ich will im folgenden einige Versuche mitteilen, die zwar noch nicht zum definitiven Abschluss gebracht sind, aber immerhin einen Weg zeigen, auf dem man unter geeigneten Umständen zum Ziele gelangen kann, falls man keine geeignete analytische Methode besitzt. Wir hatten im vorigen Teil gesehen, dass man beim Orthonitranilin schon auf Schwierigkeiten stösst, die, wenn nicht zufällig das Kolorimeter hierfür brauchbar gewesen wäre, nicht so leicht überwunden werden könnten, da man wohl keine andere bequeme analytische Methode hat. Ebenso ist eine gewisse Schwierigkeit bei der Bestimmung der Konstanten der Phenole vorauszusehen, da man gewöhnlich die Phenole von den Basen vor der Analyse wird trennen müssen, was wohl möglich ist, aber immerhin die Methode kompliziert.

Anstatt eine gesättigte Lösung herzustellen und dieselbe zu analysieren, kann man eine bekannte Menge Substanz in einer bekannten Menge Wasser auflösen und dann zuerst die Temperatur bestimmen, bei welcher die Substanz auszukrystallisieren, und dann diejenige, bei welcher sie sich wieder aufzulösen beginnt; das Mittel aus beiden ist, mehr oder minder genau, diejenige Temperatur, bei welcher die Flüssigkeit gerade gesättigt ist. Derartige Versuche sind schon von Alexejeff[1]) und Schröder[2]) ausgeführt worden; es war aber zunächst noch zu untersuchen, ob diese Methode für den vorliegenden Zweck brauchbar ist.

Ich stellte zuerst Versuche mit *p*-Toluidin an. Eine gewogene Menge dieser Verbindung wurde in 500 ccm Wasser gelöst und die Lösung in ein Becherglas von 19 cm Höhe und 10 cm Durchmesser gegossen. Das Becherglas wurde in ein grosses viereckiges Akkumulatorenglas von 44 cm Höhe, 20 cm Breite und 29 cm Länge gestellt, das mir zufällig zur Verfügung stand und durch ein anderes Glas ersetzt werden könnte, das aber wegen der parallelen Platten gut brauchbar war. Dieses Bad war etwas überflüssig gross, dafür hatte es den Vorteil, dass die Temperatur gut konstant blieb. Das Becherglas war auf die Weise stabil befestigt, dass es in einen umgekehrten Dreifuss gestellt und letzterer durch einen der im Laboratorium gebräuchlichen Ringe geschoben wurde, welcher dann an einem ausserhalb des Bades stehenden eisernen Stativ befestigt wurde. Zur besseren Beobachtung wurde hinter den Apparat eine leuchtende Gasflamme gestellt (die Gasflamme ist besser als das Tageslicht, das aber nicht stört). Das Becher-

---

[1]) Wied. Ann. **28**, 305. [2]) Diese Zeitschr. **11**, 449.

glas war durch eine daran mit Nägeln festgehaltene abnehmbare Holzplatte verschlossen, durch welche das Thermometer und der Rührer gingen. Als Rührer nahm ich einen solchen nach Witt von 45 mm Durchmesser, weil ich einen derartigen hatte. Da mir eine energische Rührung nicht nötig erscheint, so dürfte ein gebogener Glasstab genügen. Das in die Lösung tauchende Thermometer war in $^1/_{10}$ Grade geteilt, doch dürfte ein in ganze Grade geteiltes und die Ablesung von $^1/_{10}$ Grad gestattendes Thermometer ausreichen.

Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, dass das Becherglas mit der etwas zu hoch erwärmten Lösung in das kältere Wasserbad gestellt und durch Umrühren der Lösung vermittelst des Heissluftmotors die Temperatur derselben allmählich erniedrigt wurde. Es war dabei etwas festes *p*-Toluidin in die Lösung geworfen worden, um die Krystallisation anzuregen. Diese Verbindung krystallisiert dann in dünnen Blättchen aus, die häufig die Newtonschen Farben zeigen und sehr gut sichtbar sind (bei dem später zu beschreibenden Versuche mit Pseudocumidin war die Auskrystallisation nicht so deutlich sichtbar). Sobald die beginnende Auskrystallisation deutlich sichtbar ist, wird die Temperatur notiert. Darauf wird in das äussere Bad warmes Wasser gegossen und durch Rühren die Lösung erwärmt, bis sich die ausgeschiedenen Krystalle aufzulösen beginnen, worauf wiederum die Temperatur abgelesen und aus beiden das Mittel genommen wird. Es wird jetzt bei etwas erhöhter Temperatur so lange gerührt, bis nur noch geringe Überreste der ausgeschiedenen Krystalle sichtbar sind, die dazu dienen, bei erneuertem Versuch die Krystallisation anzuregen. Dem äusseren Bade wurde bei diesen Versuchen immer eine Temperatur von ungefähr 3° oberhalb, bezw. unterhalb der abzulesenden Temperatur gegeben. Das Auflösen der Krystalle pflegt deutlicher zu sein, wenn ihre Anzahl nicht zu gering ist. Der Punkt, wo die Auskrystallisation beginnt, lässt sich eher objektiv bestimmen als derjenige, wo die Auflösung beginnt. Daher wäre es vielleicht bei Versuchen, wo es sich um eine Löslichkeitserhöhung, also um Differenzen zweier Versuchsreihen handelt, angebrachter, an Stelle des Mittels der Temperaturen nur diejenigen, wo die Auskrystallisation beginnt, miteinander zu vergleichen.

Bei dem *p*-Toluidin wurden für jeden Versuch je zwei Beobachtungsreihen mit je drei Doppelablesungen angestellt. Die Versuche sind in Tabelle 6 enthalten. Von Walker[1]) ist auf einem anderen

---

[1]) Diese Zeitschr. 5, 193.

Wege die Löslichkeit des *p*-Toluidins für verschiedene Temperaturen bestimmt worden. Er fand, dass 2·5 ccm der Lösung enthalten bei 22·0° 0·0196 g *p*-Toluidin und bei 30·0° — 0.0269 g *p*-Toluidin, während sich aus meiner Tabelle 6 ebenfalls berechnet 0·0196 g und 0·0269 g, also eine merkwürdig gute Übereinstimmung, die wohl nur Zufall ist. Durch eine grössere Anzahl von Beobachtungen und eine weitere Ausarbeitung der Methode dürfte vielleicht eine grössere Genauigkeit als 1 °/₀ in vielen Fällen zu erreichen sein.

Tabelle 6.

Löslichkeit des Paratoluidins in reinem Wasser.

Temperatur in Celsius-Graden	Löslichkeit des *p*-Toluidins in 1 Liter reinem Wasser in g	Zunahme der Löslichkeit für 1°
20·8	7·39	
		0·36
26·7	9·50	
		0·38
31·7	11·42	

Bei der Untersuchung der Löslichkeitserhöhung stellte sich sowohl beim *p*-Toluidin als auch später beim *ψ*-Cumidin ein grosser Übelstand heraus. Fügt man eine grössere Quantität eines Phenols hinzu, um eine möglichst grosse Löslichkeitserhöhung zu erhalten, so findet bei den meisten Substanzen eine ölige Abscheidung (?) statt. Infolgedessen konnte bei den meisten Verbindungen nur so viel hinzugesetzt werden, dass die Erhöhung 10—20 °/₀ betrug, worunter die Genauigkeit natürlich bedeutend leidet. Eine Versuchsreihe, mit Phenol angestellt, ergab, dass bei Zusatz von 0·105 Mol Phenol die Löslichkeitserhöhung 0·0051 Mol bei 21·3° beträgt, während bei derselben Temperatur die Löslichkeit des *p*-Toluidins in reinem Wasser nach Tabelle 6 ist 0·0709 Mol. Hieraus berechnet sich die Dissociationskonstante des Phenols auf folgende Weise. Die Anzahl Phenolionen S' ist gleich der Löslichkeitserhöhung minus der Korrektur für die nicht dissociierte Verbindung von Phenol und *p*-Toluidin (SB). Sei diese Korrektur 0·0003, so ist also $S' = 0{\cdot}0051 - 0{\cdot}0003 = 0{\cdot}0048$. Die nicht dissociierte Menge Phenol (SH) ist gleich $0{\cdot}105 - 0{\cdot}005 = 0{\cdot}100$.

Die Anzahl Basisionen $B^\cdot$ ist gleich der Anzahl Phenolionen also $B^\cdot = 0{\cdot}0048$. Die Menge von nicht dissociiertem Toluidin ist gleich seiner Löslichkeit in reinem Wasser, also gleich 0·0709 Mol. Nehmen wir für die Dissociationskonstante des *p*-Toluidins an das Mittel der in Teil I erhaltenen Zahlen, nämlich $2{\cdot}06 \times 10^{-9}$. Wir erhalten für die Anzahl

Wasserstoffionen:

$$H^{\cdot} = \frac{(K)^2}{OH'} = \frac{(K)^2 \times B^{\cdot}}{k_2 \times (BOH)}.$$

Die Dissociationskonstante des Phenols ist daher:

$$k_1 = \frac{S' \times H^{\cdot}}{(SH)} = \frac{(K)^2 \times B^{\cdot} \times S'}{k_2 \times (BOH) \times (SH)} =$$

$$= \frac{(K)^2 \times (0{\cdot}0048)^2}{0{\cdot}0709 \times 2{\cdot}06 \times 10^{-9} \times 0{\cdot}100} = 1{\cdot}6 \times 10^{-8}.$$

Dieser Wert für k ergiebt sich auch direkt aus der Formel (10).

Hierbei ist zu beachten, dass sich die Dissociation des Wassers mit der Temperatur sehr ändert und daher ein entsprechender Wert zu nehmen ist[1]).

Ausserdem wurden noch Versuche mit Resorcin ausgeführt, bei welcher Verbindung der Zusatz grösser sein kann, aber auch hier ist die Erhöhung der Löslichkeit des p-Toluidins in einer Lösung, die circa 1 % Resorcin enthält, nur ca. 10 %, so dass die Versuchsfehler das Resultat sehr beeinflussen. Zwei Versuche ergaben für die Dissociationskonstante des Resorcins die Werte 4×10^{-8} und 5×10^{-8}, ein dritter, wo aber schon gegen 2 % Resorcin hinzugefügt war, und daher die Löslichkeit des p-Toluidins durch Änderung des Mediums eine andere sein konnte, 7×10^{-8}.

Da sich also das p-Toluidin für das Phenol und Resorcin nicht eignete, so suchte ich dasselbe durch eine andere Base zu ersetzen und wählte hierfür das bedeutend schwerer lösliche Pseudocumidin $(CH_3)_3C_6H_2NH_2$.

Die Löslichkeitsversuche wurden beim ψ-Cumidin wie beim p-Toluidin angestellt, und zwar wurden für jede Temperatur je drei Versuchsreihen mit je drei Doppelablesungen ausgeführt. Die für die Löslichkeit des ψ-Cumidins in reinem Wasser erhaltenen Resultate sind in Tabelle 7 enthalten. Es musste nun zunächst die Dissociationskonstante dieser Verbindung bestimmt werden. Deshalb wurde die Löslichkeitserhöhung bei Zusatz von Paranitrophenol und von Orthokresol untersucht, deren Dissociationskonstanten von Bader[2]) bestimmt worden sind. Es kann dann nach Analogie besonders der für das Orthonitranilin Teil II, Kap. 3 angegebenen Weise die Konstante des ψ-Cumidins berechnet werden. Es stellte sich aber auch bei letzterer Verbindung derselbe grosse Nachteil, wie beim p-Toluidin heraus, nämlich dass bei einem

[1]) Vergl. Kohlrausch, Diese Zeitschr. **14**, 330 (1894).

[2]) Diese Zeitschr. **6**, 289 (1890).

grösseren Zusatz von Phenol eine ölige Abscheidung stattfindet, so dass man keine grössere Löslichkeitserhöhung erhalten kann. Besonders bei dem Orthokresol konnte nur eine geringe Erhöhung erzielt werden, die aber genügte, um zu konstatieren, dass sich aus den mit dieser Verbindung angestellten Versuchen eine andere Konstante als beim *p*-Nitrophenol berechnet. Es wurde daher die Dissociationskonstante des *ψ*-Cumidins durch Löslichkeitserhöhung der Parabrombenzoësäure auf die im Teil II, Kapitel II bei dem Meta- und Paranitranilin beschriebenen Weise bestimmt. Die Resultate sind in Tabelle 8 enthalten. Das Mittel der Dissociationskonstante für *ψ*-Cumidin ist $1{\cdot}72 \times 10^{-9}$.

Tabelle 7.

Löslichkeit des Pseudocumidins in reinem Wasser.

Temperatur in Celsius-Graden	Löslichkeit des *ψ*-Cumidins in 1 Liter reinem Wasser in g	Zunahme der Löslichkeit für 1°
19·4	1·198	
		0·0303
23·7	1·330	
		0·0335
28·7	1·498	

Tabelle 8.

Dissociationskonstante des *ψ*-Cumidins.

Konzentration des *ψ*-Cumidins in g-Mol. pro Liter	Löslichkeitserhöhung der Parabrombenzoësäure in dieser Lösung in g-Mol pro Liter	Dissociationskonstante des *ψ*-Cumidins
0·001	0·000617	$1{\cdot}81 \times 10^{-9}$
0·002	0·001068	$1{\cdot}69 \times 10^{-9}$
0·003	0·001438	$1{\cdot}65 \times 10^{-9}$
	Mittel:	$1{\cdot}72 \times 10^{-9}$

Aus der bei einem Versuch erhaltenen Löslichkeitserhöhung des *ψ*-Cumidins durch Zusatz von *p*-Nitrophenol berechnet sich die Dissociationskonstante des letzteren zu 0·00000064, während Bader angiebt 0·00000012. Die hier gefundene Konstante und daher auch die Löslichkeitserhöhung ist bedeutend zu hoch. Eine Erklärung hierfür könnte sein: das Nitrophenol giebt mit dem *ψ*-Cumidin noch eine andere Verbindung analog z. B. denen, welche Pikrinsäure mit Naphtalin und ähnlichen Substanzen giebt. Dieser Punkt bedarf also noch der näheren Untersuchung. Auf die Versuche mit Orthokresol will ich wegen der geringen Löslichkeitserhöhung nicht näher eingehen.

Nehme ich den aus der Löslichkeitserhöhung der Parabrombenzoësäure gefundenen Wert für die Dissociationskonstante des ψ-Cumidins als den richtigen an, so erhalte ich hier für das Resorcin aus einem mit demselben angestellten Versuche denselben Wert wie oben beim *p*-Toluidin, nämlich 5×10^{-8}. Dagegen berechnet sich für das Phenol hier aus einem Versuche 4×10^{-8}, also ein bedeutend höherer Wert, als oben beim *p*-Toluidin, wo $1{\cdot}6 \times 10^{-8}$ gefunden wurde. Nach Angaben von Shields ist die Dissociationskonstante des Phenols ganz bedeutend kleiner. Derselbe giebt in dieser Zeitschr. **12**, 174. 1893, an, dass in einer Lösung von karbolsaurem Kalium, die 0·0962 normal ist, 3·05 % hydrolysiert sind, und in einer solchen, die 0·0195 normal ist, 6·69 % hydrolysiert sind. Nach Analogie der im Teil I, Kapitel 5 gegebenen Berechnungsweise finde ich die Dissociationskonstante des Phenols im ersten Falle gleich $1{\cdot}2 \times 10^{-10}$ und im zweiten Falle gleich $1{\cdot}2 \times 10^{-10}$, also eine gute Übereinstimmung für beide Konzentrationen[1]), aber eine ganz andere Grössenordnung als hier aus den Löslichkeitsversuchen. Falls die Zahlen von Shields richtig sind, scheinen also auch hier wie beim *p*-Nitrophenol störende Nebenreaktionen stattzufinden.

Um nun zu zeigen, dass diese Art der Löslichkeitsversuche wohl brauchbare Zahlen liefern kann, habe ich noch Versuche mit Meta-Nitranilin auf diese Weise angestellt, deren Konstante schon in Teil II bestimmt worden ist. Es wurden für jede Temperatur je zwei Versuchsreihen mit je drei Doppelablesungen angestellt. Die Tabelle 9

Tabelle 9.

Metanitranilin und Salzsäure.

Löslichkeit des *m*-Nitranilins in reinem Wasser.

Temperatur in Celsius-Graden	Löslichkeit des *m*-Nitranilins in 1 Liter reinem Wasser in g	Zunahme der Löslichkeit für 1°
24·2	1·205	0·071
27·3	1·422	

Löslichkeit des *m*-Nitranilins in Salzsäure.

Temperatur in Celsius-Graden	Konzentration der Salzsäure in Mol	Löslichkeitserhöhung des *m*-Nitranilins in Mol	Dissociationskonstante des *m*-Nitranilins
26·5	0·0125	0·0092	$4{\cdot}2 \times 10^{-12}$
23·3	0·0247	0·0188	$4{\cdot}7 \times 10^{-12}$
		Mittel:	$4{\cdot}5 \times 10^{-12}$

[1]) Vergl. van Laar, Diese Zeitschr. **12**, 742.

enthält die für die Löslichkeit in reinem Wasser und für diejenige bei Zusatz von Salzsäure in zwei Konzentrationen erhaltenen Resultate. Die ebenso, wie es für das Orthonitranilin in Teil II, Kapitel 3 beschrieben worden ist, berechneten Konstanten 4.2×10^{-12} und 4.7×10^{-12} stimmen mit denen im Teil II mit *p*-Nitrobenzoësäure und *p*-Brombenzoësäure erhaltenen, nämlich 4.2×10^{-12} und 5.3×10^{-12}, verhältnismässig gut überein. Es beweist dieses also, dass diese Abänderung der Löslichkeitsversuche als solche brauchbare Resultate liefern kann.

Zusammenfassung.

Der Zweck der vorliegenden Untersuchung hatte keine erschöpfende Behandlung des Themas sein können, und ich habe mich daher darauf beschränkt, den experimentellen Beweis dafür zu geben, dass man durch Löslichkeitsversuche die Dissociationskonstanten in brauchbarer Weise bestimmen kann, und an einigen Beispielen die praktische Anwendung der Methode zu zeigen.

Der experimentelle Beweis für die Richtigkeit der Methode wurde geliefert, indem die durch je zwei verschiedene Basen, Anilin und *p*-Toluidin, bei verschiedenen Konzentrationen bewirkten Löslichkeitserhöhungen von zwei verschiedenen Säuren, Zimtsäure und *p*-Nitrobenzoësäure, bestimmt und dann bei der Berechnung der Dissociationskonstanten der beiden Basen bei den einzelnen Versuchen eine genügende Übereinstimmung gefunden wurde. Auch die Übereinstimmung dieser Zahlen mit denen von Bredig, für die eine neue Berechnung gegeben wurde, war eine befriedigende.

Die Übereinstimmung der bei den verschiedenen Konzentrationen erhaltenen Zahlen, giebt gleichzeitig ein ungefähres Bild von der Genauigkeit der Methode, die aber je nach den speziellen Umständen grösser oder kleiner sein kann, als bei dem hier gewählten Beispiel. Es hängt dieses in erster Linie davon ab, wie genau sich die Löslichkeiten und die Löslichkeitserhöhungen in dem betreffenden Falle bestimmen lassen, und ob man für die zu untersuchende Base eine Säure von geeigneter Stärke und geeigneter Löslichkeit finden kann. Etwas ungenau fallen die Bestimmungen besonders bei einer grösseren Konzentration der Base dadurch aus, dass die Korrektion für die nicht dissociierte Verbindung von Säure und Base (wie z. B. zimtsaures Anilin, in den Rechnungen immer mit (SB) bezeichnet) eine recht erhebliche sein kann, ohne dass sie sich zur Zeit mit grösserer Sicherheit anbringen lässt.

Für die praktische Anwendung ist zu beachten, dass eine Säure für die Bestimmung von Dissociationskonstanten, deren Grössen sehr weit auseinanderliegen, dienen kann. So war z. B. die *p*-Nitrobenzoësäure ausreichend für die Bestimmung der Konstanten des *p*-Toluidins ebenso wie zu der des *p*-Nitranilins, trotzdem die Konstanten dieser beiden Basen, 2×10^{-9} und 1×10^{-12}, sehr verschieden sind. Man könnte sogar die Konstante einer noch viel schwächeren Base als das *p*-Nitranilin mit dieser Säure bestimmen, wenn nur die Base genügend leicht löslich ist. Ist die Base von der Stärke des *p*-Toluidins aber bedeutend schwerer löslich als diese, so kann man zur Bestimmung der Konstante die *p*-Brombenzoësäure nach der im Teil II beschriebenen Weise gebrauchen, wofür als Beispiel die Bestimmung der Konstante des *ψ*-Cumidins im Teil III dient. Von dieser Verbindung löst sich nur 1 g oder 0·01 g-Mol in einem Liter Wasser.

Ist die Base gleichzeitig schwer löslich und schwach, so kann die im Teil III beschriebene Methode der Löslichkeitsbestimmung verwendet werden. Hier ist die Base der Bodenkörper, und eine bestimmte Menge einer Säure von bekannter Dissociation wird hinzugesetzt. Als Beispiel hierfür diente die Bestimmung der Konstante des *m*-Nitranilins durch die Löslichkeitserhöhung bei Zusatz von Salzsäure.

In manchen speziellen Fällen kann die analytische Methode in geeigneter Weise abgeändert werden, wie Teil III und die kolorimetrische Bestimmung bei dem *o*-Nitranilin zeigt.

Die Bestimmung der Dissociationskonstanten der schwachen Basen wird also voraussichtlich nach dieser Methode ohne besondere Schwierigkeiten geschehen können, wenn dieselben nur nicht gleichzeitig äusserst schwer löslich und äusserst schwach sind.

Die gewöhnliche Methode zur Bestimmung der Dissociationskonstanten vermittelst der elektrischen Leitfähigkeit versagt bei den hier in Frage kommenden schwachen Basen vollständig. Als Beispiel hierfür sei der Versuch von Bredig[1]), die Konstante des Anilins auf diese Weise zu ermitteln, erwähnt. Aus der elektrischen Leitfähigkeit von wässerigen Anilinlösungen, berechnete er folgende Dissociationskonstanten des Anilins:

v	k
3·2	13×10^{-9}
6·4	12
12·8	10
25·6	10
51·2	12

Mittel $k = 11 \times 10^{-9}$.

[1]) Diese Zeitschr. **11**, 829.

Während sich also aus diesen Versuchen von **Bredig** als Mittel $k = 11 \times 10^{-9}$ ergiebt, berechnet sich, wie wir im Teil I gesehen haben, aus seiner späteren indirekten Bestimmung der Dissociationskonstante des Anilins in guter Übereinstimmung mit meinen Versuchen dieselbe zu $0{\cdot}5 \times 10^{-9}$. Dass die letzte Zahl die richtige ist, daran zu zweifeln dürfte wohl kein Grund vorhanden sein, und man sieht hieraus die wichtige Thatsache, dass aus verhältnismässig guter Übereinstimmung der aus der elektrischen Leitfähigkeit für verschiedene Konzentrationen berechneten Konstanten bei schwach dissociierten Verbindungen, noch nicht ohne weiteres auf die Richtigkeit der Resultate geschlossen werden darf.

Ebenso wie zur Bestimmung der Dissociationskonstanten von Basen, kann die Methode natürlich auch zur Bestimmung derjenigen von Säuren dienen. So ist im Teil II bei der *p*-Brombenzoësäure gezeigt worden, wie die Methode zur Bestimmung der Konstanten von sehr schwer löslichen Säuren dienen kann, wobei es aber nötig ist, um brauchbare Resultate zu erzielen, dass sich die Löslichkeit der Säure auf irgend eine Weise noch genügend genau bestimmen lässt.

Es war dann noch versucht worden, die Dissociationskonstanten der schwachen Phenole zu bestimmen, unter Anwendung der von **Alexejeff** angegebenen Methode zur Untersuchung der Löslichkeit. Die nähere Prüfung dieser Methode ergab, dass dieselbe auch bei schwer löslichen Verbindungen, wie das *ψ*-Cumidin, noch genügend genau ist, und dieselbe erwies sich bei der Bestimmung der Konstante des *m*-Nitranilins als brauchbar. Dagegen führte der Versuch, auf diese Weise die Konstanten der Phenole zu bestimmen, zu keinem günstigen Resultat. Es wurden von den Zahlen von **Bader** Abweichungen gefunden, die aber vielleicht auf die angegebene Weise erklärt werden können. Man könnte die Konstanten der Phenole vielleicht vermittelst der elektrischen Leitfähigkeit nach der von **Bredig** angegebenen indirekten Methode bestimmen und so einen näheren Einblick in diese Verhältnisse gewinnen, doch ist hierbei wieder zu beachten, dass sich manche Salze der Phenole leicht oxydieren, wodurch die Bestimmungen der Leitfähigkeit erschwert werden. Eine nähere Untersuchung dieses Spezialfalles konnte aber nicht Zweck der vorliegenden Arbeit sein, die sich auf die Methode als solche und auf ihre Anwendbarkeit im allgemeinen bezog.

Schliesslich will ich noch einiges über die für die Basen erhaltenen Konstanten sagen. **Bredig**[1]) hatte gefunden, dass sich die Dissociations-

---

[1]) Diese Zeitschr. **13**, 322.

konstante des Anilins zu denen der drei Toluidine wie folgt verhält:

Anilin	:	*p*-Toluidin	:	*m*-Toluidin	:	*o*-Toluidin
41	:	132	:	55	:	29

Es ist also durch Eintritt der Methylgruppe in Parastellung die Konstante bedeutend erhöht worden, während die Metaverbindung nur wenig stärker und die Orthoverbindung sogar schwächer als Anilin ist. Hier habe ich noch die Konstante des *ψ*-Cumidins bestimmt, welches drei Methylgruppen enthält, und fand für diese Verbindung 17×10^{-10}, während ich für *p*-Toluidin ungefähr dieselbe Stärke 21×10^{-10} und für Anilin 6×10^{-10} fand. Es ist also durch weiteren Eintritt von Methylgruppen die Konstante nicht wesentlich verändert worden.

Interessant ist noch der Vergleich der Konstanten der drei Nitraniline. Über dieselben lagen wohl schon qualitative[1]), aber wie es scheint, noch keine quantitativen Versuche vor. Ich fand:

m-Nitranilin (mit *p*-Nitrobenzoësäure)	4×10^{-12}
p-Nitranilin (mit *p*-Nitrobenzoësäure)	1×10^{-12}
o-Nitranilin (kolorimetrisch)	0.01×10^{-12}

Am wenigsten wird also der basische Charakter des Anilins geschwächt durch Eintritt der Nitrogruppe in die Metastellung: die Konstante des Metanitranilins ist ca. viermal grösser als die des Paranitranilins und ca. 400mal grösser als die des Orthonitranilins. Ähnlich ist es bei den Nitrobenzoësäuren, wie Ostwald[2]) fand:

Benzoësäure	$100k = 0.0060$
m-Nitrobenzoësäure	$100k = 0.0345$
p-Nitrobenzoësäure	$100k = 0.0396$
o-Nitrobenzoësäure	$100k = 0.616$

Auch hier ist der Einfluss der Nitrogruppe am kleinsten (natürlich in umgekehrter Richtung bei der Säure, als bei der Base), wenn sie sich in *m*-Stellung befindet. Ebenso ist es auch bei den Nitrophenolen nach Bader[3]):

m-Nitrophenol	$100k = 0.0000089$
p-Nitrophenol	$100k = 0.000012$
o-Nitrophenol	$100k = 0.000043$

Im Gegensatz hierzu ist z. B. die Reihenfolge bei den Chlorbenzoësäuren nach Ostwald: para, meta, ortho, nämlich:

p-Chlorbenzoësäure	$100k = 0.0093$
m-Chlorbenzoësäure	$100k = 0.0155$
o-Chlorbenzoësäure	$100k = 0.132$

---

[1]) Vgl. E. Lellmann, Ber. d. d. chem. Ges. **17**, 2719 (1884) und S. Kleemann, Ber. d. d. chem. Ges. **19**, 336 (1886).

[2]) Diese Zeitschr. **3**, 418. [3]) Diese Zeitschr. **6**, 296.

Auch bei den Brombenzoësäuren dürfte es wie bei den Chlorbenzoësäuren sein, doch ist die Konstante der *p*-Brombenzoësäure noch nicht genau genug bekannt (vergl. Teil II).

Vielleicht wird gerade die hier beschriebene Methode zur Bestimmung von Dissociationskonstanten zur näheren Untersuchung des Einflusses von Substitutionen auf diese Konstanten der aromatischen Verbindungen von Nutzen sein können.

Herrn Prof. W. Nernst spreche ich für seine freundliche Unterstützung bei dieser Untersuchung meinen besten Dank aus.

Göttingen, im Juli 1897.

Gleichzeitige Anwendung des Massenwirkungsgesetzes und der Phasenregel. Beteiligung des Lösungsmittels in der chemischen Reaktion.

Von

B. Kuriloff.

(Mit 6 Figuren im Text.)

Die mathematische Behandlung des Massenwirkungsgesetzes zeigt, dass jedes chemische Gleichgewicht in einer homogenen oder inhomogenen Phase durch eine eigentümliche Konstante charakteristisch ist, die nur von der Temperatur und der Natur des Lösungsmittels und nicht von den Mengen der reagierenden Stoffe abhängig ist. Die Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstante von der Temperatur ist von van't Hoff theoretisch und experimentell ermittelt worden, wodurch die Möglichkeit gegeben ist, aus dem Temperaturkoëffizienten der Gleichgewichtskonstante die Wärmetönung der betreffenden Reaktion abzuleiten. Die Gleichgewichtskonstante ist daher in physikalischer Hinsicht von der grössten Bedeutung für jeden chemischen Vorgang.

Was die Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstante von der Natur des Lösungsmittels betrifft, ist diese Frage von W. Nernst beantwortet worden, aber experimentell noch nicht untersucht, und diese Abhandlung hat den Zweck, diese Frage vom experimentellen Standpunkte zu beleuchten.

Nach Henry-Daltons Gesetz stehen bekanntlich die Konzentrationen des gelösten Stoffes in den flüssigen und gasförmigen Phasen in einem bei der gegebenen Temperatur konstanten Verhältnis. Berthelot und Jungfleisch haben gezeigt, dass ein ähnliches Verhältnis besteht, wenn eine gelöste Substanz zwischen zwei unmischbaren Flüssigkeiten sich verteilt. W. Nernst hat bewiesen, dass dieser Satz nur dann Gültigkeit besitzt, wenn er auf die einzelnen Molekülgattungen angewandt wird. Die experimentelle Bestätigung dieses Nernstschen Satzes ist sowohl von ihm selbst[1]), als auch von seinen Schülern, z. B. Hendrichson[2]), und anderen gegeben worden.

[1]) Diese Zeitschr. **8**, 110 (1891). [2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **13**, 73 (1897).

Zur nochmaligen Bestätigung nehmen wir die Verteilung der Essigsäure zwischen Wasser und Benzol. Die Essigsäure ist im Wasser teilweise elektrolytisch gespalten, in Benzol aber besteht sie teilweise aus doppelten Molekülen; dieser Fall ist also ziemlich kompliziert und daher zur Prüfung des Nernstschen Satzes besonders interessant. Wir wollen den Verteilungskoëffizienten für einfache Moleküle CH_3COOH ermitteln.

Die Bestimmungen der Verteilung wurden auf gewöhnlicher Weise ausgeführt. Eine wässrige Lösung von Essigsäure wurde mit Benzol bei Zimmertemperatur (15°—16°) geschüttelt und beide Schichten mit Barytwasser titriert. Die folgende Tabelle (1) stellt die Resultate der Bestimmungen dar, und zwar bedeutet die erste Spalte die gesamte Konzentration in Molen von Essigsäure in Wasser, die zweite diejenige in Benzol und die dritte das Verhältnis dieser Zahlen.

Tabelle 1.

Nr.	I.	II.	III.
1.	2·635	0·1843	14·3
2.	1·191	0·0500	23·8
3.	0·224	0·00406	55·1
4.	0·110	0·00181	60·7
5.	0·0334	0·000417	80·1

Die III. Spalte der Tabelle 1 zeigt, dass von konstanten Verhältnissen der gesamten Konzentrationen keine Rede sein kann, da wir, anstatt der gesamten Konzentrationen, die Konzentrationen der einzelnen Molekülgattungen in Betracht ziehen müssen, nämlich in unserem Falle diejenige der einfachen CH_3COOH Molekülen.

Wir berücksichtigen zuerst die elektrolytische Dissociation der Essigsäure in Wasser. Die folgende Tabelle 2 giebt in der ersten Reihe den Grad der elektrolytischen Dissociation, multipliziert mit 100, an, die nach Daten für die Leitfähigkeiten von van't Hoff und Reicher[1]) (für 14·1°) und für die drei letzten Versuche der Tabelle gegeben werden kann, die zweite die Konzentration der einfachen Molekülen Essigsäure in Wasser und die dritte das Verhältnis der Konzentrationen in Wasser und Benzol.

Tabelle 2.

Nr.	I.	II.	III.
3.	0·72	0·222	54
4.	1·14	0·109	55
5.	20·2	0·0267	64

[1]) Diese Zeitschr. 2, 779 (1889). — Nernst, Theoretische Chemie. S. 401.

Die Reihe III der Tabelle 2 zeigt, dass wir hier noch keinen Verteilungskoëffizienten haben, da wir nämlich in Benzollösung anstatt der Konzentration der CH_3COOH-Molekülen diejenige der gesamten Moleküle genommen haben. Es bleibt daher nur der Gleichgewichtszustand in der Benzollösung zu berücksichtigen, um den richtigen Verteilungskoëffizient für die Molekülen CH_3COOH zu ermitteln.

Bezeichnen wir die Gleichgewichtskonstante für Benzollösung, die dem Versuche Nr. 4 entspricht, durch K_1, und dem Versuche Nr. 3 durch K_2. Seien weiter entsprechende Konzentrationen der gesamten Essigsäure in Benzol c_2 und C_2, diejenige der einfachen Molekülen in Wasser entsprechend c_1 und C_1, und der Verteilungskoëffizient für die einfachen Molekülen k. Es ergiebt sich dann für den Versuch Nr. 4 als die Gleichung der Gleichgewichtsisotherme:

$$K_1\left(c_2 - \frac{c_1}{k}\right) = \left(\frac{c_1}{k}\right)^2 \qquad (1)$$

und diejenige für den Versuch Nr. 3

$$K_2\left(C_2 - \frac{C_1}{k}\right) = \left(\frac{C_1}{k}\right)^2. \qquad (2)$$

Da K_1 gleich K_2 ist, so folgt aus den Gleichungen (1) und (2) der Wert des Verteilungskoëffizienten:

$$k = \frac{C_1 c_1 (C_1 - c_1)}{C_1^2 c_2 - c_1^2 C_2}. \qquad (3)$$

Wenn wir jetzt den Verteilungskoëffizient nach der Gleichung (3) für die Molekülgattung CH_3COOH berechnen, da bekommen wir folgende Werte:

aus den Versuchen Nr. 3 und 4	66·6
„ „ „ „ 4 „ 5	65·0
„ „ „ „ 3 „ 5	65·4

Die erhaltenen Resultate geben also so gut wie vollständig die Bestätigung des Nernstschen Verteilungssatzes, und wir können jetzt zu der Nernstschen Theorie, der Beteiligung des Lösungsmittels an der chemischen Reaktion, übergehen.

Die zu prüfende Hauptgleichung.

Nach dem Nernstschen Satz, den wir soeben bestätigt haben, folgt weiter, dass man aus der Gleichgewichtskonstante für ein Lösungsmittel und aus den Verteilungskoëffizienten der betreffenden Molekülgattungen gegen ein zweites Lösungsmittel die Gleichgewichtskonstante für dieses

letztere berechnen kann. Die allgemeine Theorie wurde von W. Nernst in den Jahren 1890—1893 gegeben[1]).

Nehmen wir den einfachen Fall: eine Substanz AB zerfällt in zwei andere, A und B, nach der Gleichung:

$$AB \rightleftarrows A + B. \tag{4}$$

Die Konzentrationen von AB sei c_1, die von A c_2 und die von B c_3. Die Gleichung der Gleichgewichtsisotherme giebt dann die Beziehung:

$$K_1 c_1 = c_2 c_3. \tag{4}$$

Für das zweite Lösungsmittel seien die Konzentrationen der betreffenden Molekülgattungen c_1', c_2' und c_3', und daher ist die Gleichung der Gleichgewichtsisotherme:

$$K_2 c_1' = c_2' c_3'. \tag{5}$$

Sind die Verteilungskoëffizienten gegen beide flüssigen Phasen für AB k_1, für A k_2 und für B k_3, so hat man das Verhältnis:

$$\frac{c_1}{c_1'} = k_1; \quad \frac{c_2}{c_2'} = k_2 \text{ und } \frac{c_3}{c_3'} = k_3. \tag{6}$$

Aus den Gleichungen (4), (5) und (6) folgt die Beziehung zwischen Gleichgewichtskonstanten K_1 und K_2:

$$K_2 = K_1 \frac{c_2' c_3' c_1}{c_2 . c_3 c_1'} = K_1 \frac{k_1}{k_2 k_3}. \tag{7}$$

Für die Prüfung der Hauptgleichung (7) nehmen wir die Reaktion zwischen Pikrinsäure und β-Naphtol in den Lösungsmitteln Wasser und Benzol. Es sei K_2 die Gleichgewichtskonstante für die wässerige Lösung, K_1 diejenige für Benzollösung, da werden die Verteilungskoëffizienten k_1, k_2 und k_3 diejenige zwischen Benzol und Wasser bedeuten. Wir werden unsere Hauptgleichung auf solche Weise prüfen, dass wir zuerst die Werte k_2, k_3, weiter K_1 und K_2 und die Konzentration von β-Naphtolpikrat in der gesättigten Benzollösung bestimmen und dann die Konzentration von β-Naphtolpikrat für die gesättigte wässrige Lösung aus dem Werte k_1 berechnen und den berechneten Wert mit demjenigen des Versuches vergleichen. (Der Verteilungskoëffizient k_1 stellt nämlich das Verhältnis der Konzentrationen und auch das Verhältnis der Löslichkeiten dar). Auf diese Weise haben wir für das Verhältnis der Löslichkeiten von β-Naphtolpikrat in Benzol und Wasser folgende Gleichung:

$$\frac{\text{Löslichkeit v. }\beta\text{-Naphtolpikrat in Benzol}}{\text{Löslichkeit v. }\beta\text{-Naphtolpikrat in Wasser}} = \frac{\text{Gleichgewichtskonst. f. d. wässr. Lösung}}{\text{Gleichgewichtskonst. f. d. Lösung in Benzol}}$$
$$\times \text{ Verteilungskoëffizient von Pikrinsäure } \times \text{ Verteilungskoëffizient von }\beta\text{-Naphtol.}$$

[1]) Diese Zeitschrift **8**, 138 (1891); **9**, 345 (1893). Vergl. Jakowkin, Diese Zeitschr. **20**, 321.

Die Gleichgewichtskonstante für die wässrige Lösung.

Der Wert der Gleichgewichtskonstante für die wässrige Lösung wurde früher für die Temperatur 12·5° ermittelt[1]), aber, wie wir weiter sehen werden, für die Gleichgewichtskonstante für die Benzollösung haben wir die Temperatur 29·5°, und obschon die Änderung der Gleichgewichtskonstante mit der Temperatur sehr klein sein muss, so habe ich doch vorgezogen, den Wert für 29·5° zu ermitteln.

Da das Massenwirkungsgesetz für diese Reaktion:

$$C_{10}H_7OH + C_6H_2(NO_2)_3OH \rightleftarrows C_{10}H_7OHC_6H_2(NO_2)_3OH$$

früher von mir geprüft worden, war es genügend, hier ein Paar Bestimmungen der Löslichkeiten von β-Naphtol allein und unter Zufügung von Pikrinsäure bei der betreffenden Temperatur anzustellen, um den Wert der Gleichgewichtskonstante zu ermitteln.

Der Gehalt von β-Naphtol in der wässrigen Lösung wurde durch Titration mit Jodlösung bestimmt. Die Methode ist von F. W. Küster[2]), sowie von mir[3]) für den Fall, wenn in der Lösung die Pikrinsäure vorhanden ist, früher beschrieben worden, und daher wird es genügend sein, nur einige Zahlen für die Konstruktion der empirischen Kurve in den betreffenden Grenzen anzugeben. Meine jetzigen Lösungen von Jod und Natriumthiosulfat unterschieden sich von früheren nicht mehr als um 1 %, aber die Methode ist so empfindlich, dass man in jedem Falle neuer Lösungen eine neue Kontrollversuchsreihe machen muss.

Die folgende Tabelle giebt in Reihe I die Menge des β-Naphtols in g und in Reihe II die entsprechenden ccm der verbrauchten Thiosulfatlösung, welche der doppelten Anzahl der zur Oxydation des β-Naphtols verbrauchten ccm Jodlösung gleich ist.

Tabelle 3.

Nr.	I.	II.	Nr.	I.	II.
1.	0·0042	2·69	6.	0·0218	10·89
2.	0·0105	5·95	7.	0·0343	15·79
3.	0·0134	7·25	8.	0·0506	23·06
4.	0·0207	10·28	9.	0·0526	23·32
5.	0·0205	10·28	10.	0·1053	40·58

Bei der Bestimmung der Löslichkeit von β-Naphtol wurden zuerst die Lösungen mit dem Bodenkörper etwa 20 Stunden in einen Thermostaten geschüttelt, dessen Temperatur zwischen 29—29·5° schwankte, und dann wurden von den Lösungen je 25 ccm zur Analyse genommen. Die Lösungen wurden noch 3 Stunden geschüttelt und neue Proben ge-

---

[1]) Diese Zeitschr. 23, 93.

[2]) Berl. Ber. (2) 27, 1905. [3]) Diese Zeitschr. 23, 92.

nommen. Die folgende Tabelle 4 giebt die mittleren Werte von beiden Bestimmungen. Die erste Reihe giebt die Menge von zugefügter Pikrinsäure in g, die zweite die gesamte Menge von β-Naphtol (das als Pikrat vorhandene mitbestimmt) des gelösten β-Naphtols, die dritte die Menge des freien β-Naphtols in Molen, die vierte diejenige der Pikrinsäure, die fünfte die β-Naphtolpikratmenge und die sechste die Gleichgewichtskonstante für die wässrigen Lösungen. Alle Daten sind auf 100 ccm Lösung bezogen, und die Zahl der Mole ist mit 10^6 multipliziert.

Tabelle 4.

Nr.	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
1.	0	0·0876	609	—	—	—
2.	0·229	0·1050	609	880	120	4466

Die Gleichgewichtskonstante für die wässrige Lösung ist also gleich 4466 und war früher für die Temperatur 12·5° gleich 3607 gefunden worden. Wenn wir aus diesen zwei Werten die Wärmetönung der betreffenden Reaktion nach der van't Hoffschen Formel $q = RT^2 \frac{d \ln K}{dT}$ berechnen, da haben wir im g-Kal.:

$$q = \frac{4{\cdot}560\,(\lg 4466 - \lg 3607)\,285{\cdot}5\,.\,302{\cdot}2}{16{\cdot}7} = 2185.$$

Die Gleichgewichtskonstante für die Benzollösung und die Konzentration des nichtdissociierten β-Naphtolpikrates in der gesättigten Lösung.

Die Gleichgewichtskonstante für die Benzollösungen lässt sich aus den Daten für die Löslichkeit im Falle, wenn β-Naphtolpikrat als Bodenkörper liegt, berechnen. Wir haben früher (diese Zeitschr. **24**, 699) nach den relativen Zahlen für die Gleichgewichtskonstante gesehen, dass es sich hier nur um eine annähernde Geltung des Massenwirkungsgesetzes handelt, das von den relativ grossen Konzentrationen der gelösten Molekülgattungen abhängt und noch mehr von der nicht vollständigen Genauigkeit der Untersuchungsmethode. Demzufolge kann die Berechnung, die weiter kommt, die Frage mehr quantitativ als qualitativ erledigen.

Die Daten in g sind in meiner früheren Abhandlung[1]) gegeben. Es wird hier genügen, die Tabelle zu geben, nach welcher die Gleichgewichtskonstante und die Löslichkeit des nichtdissociierten β-Naphtolpikrats berechnet ist. Wenn der Dissociationsgrad ohne Zusatz α, der

[1]) Diese Zeitschr. **24**, 458.

nach dem Zusatz einer Komponente α_1 (im allgemeinen α_n) ist, die Löslichkeit des reinen β-Naphtolpikrats a Mole, diejenige nach dem Zusatz von b Molen einer Komponente x beträgt, so haben wir für die Bestimmung von α die Gleichungen[1]):

$$a(1-\alpha)=x(1-\alpha_1) \quad (8)$$

und

$$(a\alpha)^2=(x\alpha_1)(x\alpha_1+b) \quad (9)$$

und für die Bestimmung von α, wenn $a-x=c$:

$$\alpha=\frac{(b-c)c}{(b-2c)a}. \quad (10)$$

Die folgende Tabelle 5 stellt die Resultate der Berechnung dar, wo die gesamte Konzentration von Pikrinsäure und β-Naphtol mit P und N bezeichnet sind. Alle Berechnungen sind auf 10 ccm bezogen, und die Zahlen sind Mole, multipliziert mit 10^6.

Tabelle 5.

Nr.	P	N	x	$c = a-x$	b	$b-c$	$b-2c$	α
1	3090	426	426	619	2664	2045	1426	0·8495
2	1912	669	669	376	1243	867	491	0·6354
3	1047	1043	1045	—	—	—	—	—
4	645	1904	645	400	1259	859	459	0·7164
5	597	2265	597	448	1668	1220	772	0·6775
6	523	3063	523	522	2540	2018	1496	0·6738

Die Tabelle 5 giebt für den Wert des Dissociationsgrades im Mittel 0·7105 und für die Löslichkeit des nichtdissociierten β-Naphtolpikrats 303 Mole. Wenn diese Zahlen auf 100 ccm bezogen sind, so haben wir für die Gleichgewichtskonstante nach der Formel $K=\frac{a\alpha^2}{1-\alpha}$ den Wert 18220 und für die Löslichkeit 3080 Mole. In meiner Abhandlung (diese Ztschr. **24,** 699) ist der absolute Wert von K in Spalte III unrichtig berechnet, anstatt $\alpha=0·7926$ ist $\alpha=0·7105$ zu setzen.

Verteilungskoëffizient der Pikrinsäure zwischen Benzol und Wasser.

Die Bestimmungen des Verteilungskoëffizienten von Pikrinsäure wurde wie früher im Falle der Essigsäure ausgeführt. Die Verhältnisse sind hier viel einfacher, da Pikrinsäure in Benzol nur im Zustande von einfachen Molekülen besteht, wie ich früher gezeigt habe[2]). Man hatte hier nur die Dissociation der Pikrinsäure im Wasser zu berücksichtigen,

[1]) Meine Abhandlung: Diese Zeitschr. **24,** 699.

[2]) Diese Zeitschr. **23,** 677 u. 681; Auwers, diese Zeitschr. **12,** 696.

dazu wurde der Grad der Dissociation nach den Daten für das Leitungsvermögen von Ostwald[1]) und der Grenzwert für die Leitfähigkeit nach der Korrektion von Bredig[2]) berechnet, nämlich:

$$\alpha_{32} = \frac{317 \cdot 6}{356 \cdot 5} = 0 \cdot 8909,$$

$$\alpha_{64} = \frac{331 \cdot 5}{356 \cdot 5} = 0 \cdot 9299,$$

$$\alpha_{128} = \frac{341 \cdot 8}{356 \cdot 5} = 0 \cdot 9588.$$

Die Werte für andere Volumina wurden interpoliert.

Die Tabelle 6 stellt die Resultate der Bestimmung des Verteilungskoëffizienten der Pikrinsäure zwischen Benzol und Wasser dar, und zwar bedeutet die erste Spalte die Konzentrationen (Normalgehalt), Pikrinsäure in Benzol, die zweite diejenige in Wasser, die dritte die Molekularvolumina der Pikrinsäure in Wasser, die vierte den Grad der elektrolytischen Dissociation und die fünfte den Verteilungskoëffizienten.

Tabelle 6.

Nr.	I.	II.	III.	IV.	V.
1.	0·09401	0·02609	42	0·9027	38
2.	0·0779	0·02080	48	0·9104	41
3.	0·06339	0·01963	51	0·9138	37
4.	0·06184	0·01882	53	0·9164	39
5.	0·0359	0·01320	76	0·9353	42
6.	0·01977	0·00973	100·5	0·9463	38

Der Verteilungskoëffizient der Pikrinsäure zwischen Benzol und Wasser ist also im Mittel gleich 39. Wir können den Wert dieses Koëffizienten noch durch folgendes Verfahren prüfen. Die Spalte IV der Tabelle 6 zeigt, dass die Pikrinsäure sehr weitgehend elektrolytisch gespalten, und daher die Konzentration der nichtdissociierten Molekülen sehr klein ist. Wir können aber diesen letzten Wert durch den Zusatz ihres Kali- oder Natronsalzes vergrössern und mit diesem Verfahren den Wert des Verteilungskoëffizienten kontrollieren.

Bei diesen Versuchen wurden zu den titrierten Pikrinsäurelösungen in Wasser eine titrierte Lösung von Kalilauge zugefügt und solche Lösungen, die also nebst Pikrinsäure auch pikrinsaures Kali enthielten, wurden mit Benzol geschüttelt und beide Schichten titriert.

Wenn α der Grad der elektrolytischen Dissociation der Pikrinsäure und β derjenige für Kalisalzlösungen, die gesamte Konzentration der Pikrinsäure a und die des Kalisalzes h ist, so haben wir folgende

[1]) Diese Zeitschr. **1**, 77 (1887). [2]) Diese Zeitschr. **13**, 191 (1894).

Gleichungen der Gleichgewichtsisotherme für den Fall, dass kein Kalisalz zugefügt ist:

$$a(1-\alpha) = k(a\alpha)^2 \qquad (11)$$

und im Falle des Zusatzes von pikrinsaurem Kali annähernd:

$$x = ka\alpha(a\alpha + h\beta), \qquad (12)$$

wo x die Konzentration der nichtdissociierten Pikrinsäure im zweiten Falle bedeutet, und k die Gleichgewichtskonstante ist.

Die Gleichungen (11) und (12) lassen die Konzentration x berechnen nach der Formel:

$$x = \frac{(1-\alpha)(a\alpha + h\beta)}{\alpha}. \qquad (13)$$

Folgende Tabelle (7) stellt die Resultate der Versuche dar, und zwar bedeutet die erste Spalte die Molekularvolumina des zugefügten Kalisalzes, die zweite den Grad der elektrolytischen Dissociation nach Ostwalds Zahlen für die Leitfähigkeit des Natronsalzes[1]) berechnet, die dritte die Konzentration der Pikrinsäure in Benzol, die vierte diejenige in Wasser, die fünfte die Werte der nichtdissociierten Mole Pikrinsäure, die nach Formel (13) berechnet sind, und die sechste Spalte enthält die Verteilungskoëffizienten.

Tabelle 7.

Nr.	I.	II.	III.	IV.	V.	VI
1.	64	0·9301	0·0838	0·0162	0·00233	37
2.	106	0·9489	0·0831	0·0169	0·00203	40

Die Zahlen der Spalte VI geben also eine ziemlich gute Bestätigung für den Wert des Verteilungskoëffizienten, den wir aus der Tabelle 6 erhalten haben.

Verteilungskoëffizient des β-Naphtols.

Bei der Bestimmung des Verteilungskoëffizienten des β-Naphtols traten gewisse Schwierigkeiten auf: es geht nämlich sehr viel β-Naphtol in die Benzolschicht und bleibt sehr wenig im Wasser. Daher wurden die Bestimmungen auf folgende Weise ausgeführt: es wurden 50 ccm Benzollösung von bestimmtem Gehalte an β-Naphtol genommen und mit 1000 ccm Wasser geschüttelt. Dann wurde entweder die Benzollösung analysiert (Benzol im Vakuum abgedampft, Rückstand gewogen) oder die wässrige Lösung durch Titration (Versuch Nr. 2). Wir können weiter den Verteilungskoëffizient aus den Löslichkeiten in den beiden Phasen ableiten (Versuch Nr. 4).[2]) Die folgende Tabelle 8 stellt die

[1]) Diese Zeitschr. **1**, 82 (1887). [2]) Diese Zeitschr. **23**, 682 und **23**, 93.

Resultate der Bestimmungen dar, und zwar enthält die erste Reihe die Menge des β-Naphtols in 10 ccm Benzol, die zweite die in 10 ccm Wasser und die dritte das Verhältnis dieser Zahlen, d. h. den Verteilungskoëffizienten, da es hier keine Komplikationen giebt; weder doppelte Molekülen in Benzol (Paterno[1]), noch elektrolytische Dissociation in Wasser (Küster[2]).

Tabelle 8.

Nr.	I.	II.	III.
1.	0·0920	0·00145	65
2.	0·10171	0·00161	63
3.	0·1865	0·002525	73
4.	0·3033	0·00440	68

Die Schwankungen der Zahlen der Spalte III sind wegen der Schwierigkeiten bei den Bestimmungen kleiner Werte ziemlich gross aber unregelmässig und lassen für den Verteilungskoëffizienten den Mittelwert 67 ableiten.

Der berechnete Wert der Löslichkeit von β-Naphtolpikrat in Wasser.

Unsere Hauptgleichung (7) giebt die Möglichkeit, den Wert für die Löslichkeit von β-Naphtolpikrat aus den früher gegebenen Daten zu berechnen. Es sei

K_B die Gleichgewichtskonstante in Benzollösung,
K_W „ „ „ wässeriger Lösung,
u_B und u_W die Konzentrationen der gesättigten Lösung in Benzol und in Wasser,
u_B' und u_W' die Konzentrationen der Pikrinsäure in Benzol und in Wasser,
u_B'' „ u_W'' „ „ des β-Naphtols „ „ „
so haben wir

$$\frac{K_B}{K_W}\cdot\frac{u_B}{u_W}=\frac{u_B'.u_B''}{u_W'.u_W''} \quad \text{und} \quad \frac{u_B}{u_W}=\frac{K_w}{K_B}\cdot\frac{u_B'}{u_W'}\cdot\frac{u_B''}{u_W''}.$$

Die verschiedenen Werte der letzten Gleichung sind folgende:

$$K_W=4466, \quad K_B=18220, \quad \frac{u_B'}{u_W'}=39, \quad \frac{u_B''}{u_W''}=67 \quad \text{und} \quad u_B=3030;$$

daraus folgt $u_W=4·7$ Mole.

Die Löslichkeit von β-Naphtolpikrat in Wasser ist gleich 4·7 Mol, alles berechnet auf 100 ccm und die Mole mit 10^6 multipliziert.

---

[1]) Meine Abhandlung: Diese Zeitschr. **23**, 683.

[2]) Diese Zeitschr. **17**, 364.

Die experimentelle Prüfung der Hauptgleichung.

Die Messung der Löslichkeit von β-Naphtolpikrat und gleichzeitig die experimentelle Prüfung der Nernstschen Theorie über Beteiligung des Lösungsmittels bei der chemischen Reaktion kann auf drei Wegen geschehen: erstens können wir die Löslichkeit von β-Naphtolpikrat aus dem Unterschiede zwischen der Löslichkeit von Pikrinsäure im Falle, wenn zwei Bodenkörper, Pikrinsäure und Pikrat vorhanden sind, und derjenigen, wenn nur Pikrinsäure allein zu Boden liegt, ermitteln. Zweitens können wir den betreffenden Wert erhalten, wenn wir den Unterschied nehmen zwischen der Löslichkeit von β-Naphtol bei Anwesenheit zweier Bodenkörper: β-Naphtol und Pikrat und der von β-Naphtol allein. Es ist noch ein dritter Weg vorhanden: Wir können nämlich eine genügende Zahl der Bestimmungen der Löslichkeit in Wasser machen, wenn als Bodenkörper β-Naphtolpikrat allein vorhanden ist, und aus diesen Zahlen die Gleichgewichtskonstante der betreffenden Reaktion ermitteln. Für die Konzentration des nicht dissociierten elektrolytisch und gewöhnlich β-Naphtolpikrats können wir den Wert aus den zwei ersten Verfahren nehmen, wenn dieser Wert nur nicht viel vom theoretischen Werte sich unterscheidet.

Erstes Verfahren zur Prüfung der Theorie. Es handelt sich hier um die Bestimmung des Unterschiedes der Löslichkeit, wenn nur Pikrinsäure allein und wenn daneben auch β-Naphtolpikrat zu Boden liegt. Wenn wir schon sehr kleine Mengen von β-Naphtol zur gesättigten Lösung der Pikrinsäure zufügen, so bekommen wir eine Abscheidung vom zweiten Bodenkörper, der an der roten Farbe sich leicht erkennen lässt. Die Versuche wurden parallel ausgeführt: zu derselben Zeit wurden zwei Flaschen genommen, eine mit Pikrinsäure als Bodenkörper, und die zweite mit zwei Bodenkörpern. Beide wurden gleich lange im Thermostaten geschüttelt und mit derselben Lösung von Barytwasser unter gleichen Verhältnissen titriert. Es wurden drei Reihen von Versuchen ausgeführt.

1. Reihe. Die Temperatur war 28°, die Lösung von Barytwasser 0·0113-normal.

Die Tabelle 9 stellt die Resultate der Bestimmungen dar, und zwar enthält die erste Reihe die Zahl der verbrauchten ccm Barytwasser für 10 ccm der Lösung mit einem Bodenkörper, die zweite Reihe bedeutet den Verbrauch für die Lösung mit zwei Bodenkörpern und die dritte die entsprechenden Unterschiede des Gehaltes (Bürette auf $^1/_{20}$ ccm geteilt).

Tabelle 9.

Nr.	I.	II.	III.
1.	52·82	53·37	0·55
	52·87	53·40	0·53
2.	52·72	53·27	0·55
	52·76	53·30	0·54

2. Reihe. Temperatur 29—29·5°. Die Lösung von Barytwasser dieselbe.

Die Resultate sind in Tabelle 10 zusammengestellt.

Tabelle 10.

Nr.	I.	II.	III.
1.	54·0	54·50	0·50
2.	54·22	54·44	0·22
3.	54·25	54·25	0·00

3. Reihe. Temperatur 29—29·5°. Die Lösung von Barytwasser 0·01351-normal.

Die Resultate der Versuche sind in der Tab. 11 zusammengestellt.

Tabelle 11.

Nr.	I.	II.	III.
1.	46·30	46·75	0·45
2.	46·30	46·52	0·22

Alle diese Versuche zeigen, dass die Änderung der Löslichkeit so klein ist, dass sie nur eben nachzuweisen ist, und von einer exakten Bestimmung des Unterschiedes keine Rede sein kann.

Jetzt kommt die Frage, ob dieses Resultat im Einklange mit der Theorie steht.

Die Löslichkeit der reinen Pikrinsäure in Wasser ist nach den Versuchen der Tabelle 10 und 11 bei 29—29·5° im Mittel pro 100 ccm berechnet gleich 6187 Mol. Der Grad der elektrolytischen Dissociation kann für $V = 16$ durch Extrapolation annähernd gleich 0·85 gesetzt werden und die Konzentration der nichtdissociierten elektrolytischen Pikrinsäure daher gleich 928 Mol. Wenn zwei Bodenkörper vorhanden sind, so muss die Löslichkeit nach der Theorie

$$928 + 4{\cdot}7 = 932{\cdot}7 \text{ Mol}$$

sein und die gesamte Konzentration 6218 Mol. Die Änderung beträgt also 31 Mol pro 100 ccm und für ein Liter 310 Mol, das heisst, die Änderung im Normalgehalt $310 . 10^{-6} = 0{\cdot}00031$.

Dieser letzte Wert zeigt, dass die Resultate unserer Versuche wirklich im Einklang mit der Theorie stehen, obschon von einer vollständigen Bestätigung noch keine Rede sein kann.

Zweites Verfahren zur Prüfung der Theorie. Wenn wir eine gesättigte Lösung von β-Naphtol haben und wollen die Lösung im Gleichgewicht mit zwei Bodenkörpern erhalten, da müssen wir schon ziemlich viel Pikrinsäure hinzufügen. In meinen Versuchen habe ich z. B. 0·02630 Normallösung von Pikrinsäure zugefügt, bis die rote Verbindung sich abschied. Die Löslichkeit wurde auch für beide Fälle parallel ermittelt. Der Gehalt an β-Naphtol wurde durch die Titriermethode mit Jodlösung bestimmt und der Gehalt an Pikrinsäure durch Titration mit Barytwasser. Die folgende Tabelle (12) giebt die Resultate der Bestimmungen an, und zwar bedeutet die erste Reihe die Menge von β-Naphtol in Grammen, die zweite die Normalität der Pikrinsäure, die dritte die Menge von β-Naphtol in Molen $(.10^6)$, die vierte, die der Pikrinsäure, gleichfalls in Molen. Die erste horizontale Spalte giebt die Resultate im Falle von β-Naphtol als Bodenkörper, und die zweite diejenige für die Lösungen, die mit zwei Bodenkörpern im Gleichgewicht sind.

Tabelle 12.

	I.	II.	III.	IV.
1.	0·0876	0	609	0
2.	0·1068	0·01151	742	1151

Die gesamte Änderung des β-Naphtolgehaltes beträgt hier also 192 Zehntel Milligramm, also den Wert, den wir mit einer Genauigkeit von wenigstens 1% ermitteln können. Dieser Unterschied stellt aber die gesamte Löslichkeit von β-Naphtolpikrat dar und für die Bestimmung des elektrolytisch nichtdissociierten β-Naphtolpikrats müssen wir den Grad der elektrolytischen Dissociation in Betracht ziehen.

Wir haben früher[1]) gesehen, dass der Grad der elektrolytischen Dissociation von Pikrinsäure derselbe wie der für β-Naphtolpikrat ist. Das Molekularvolumen der Pikrinsäure ist gleich 87, und der Grad der Dissociation 0·9402, also ist die Löslichkeit des β-Naphtolpikrats pro 100 ccm gleich 7·9 Mol. Der theoretische Wert aber muss 4·7 Mol sein, und haben wir hier schon quantitative Bestätigung unserer Hauptgleichung. Es lässt sich vermuten, dass der Wert 4·7 Mole grösser ist, als in der Wirklichkeit berechnet. Eine kleine Änderung des Wertes α verursacht bekanntlich eine enorme Änderung der Gleichgewichtskonstante; wenn wir den Wert α für die Lösung in Benzol aus dem grössten Werte für Molekulargewicht von β-Naphtolpikrat in Benzol (meine Abhandl.: diese Zeitschr. **24**, 700) berechnen und daraus die Löslich-

[1]) Diese Zeitschr. **23**, 94.

keit von nicht dissociiertem β-Naphtolpikrat, da bekommen wir schon 7·3 Mole.

Drittes Verfahren zur Prüfung der Theorie. Für diese Versuche wurde β-Naphtolpikrat durch Auskrystallisieren aus der Benzollösung dargestellt und als Bodenkörper in vier Flaschen mit Wasser genommen. In zwei Flaschen wurden wechselnde Mengen Pikrinsäure zugefügt, die dritte enthielt das Präparat selber, das etwas sauer reagierte, und die vierte einen kleinen Überschuss von β-Naphtol. Die Lösungen wurden genügend lange Zeit im Thermostat (29—29·5°) geschüttelt und durch Titration auf Pikrinsäure und β-Naphtol analysiert. Die folgende Tabelle stellt die Resultate der Bestimmungen dar, und zwar bedeutet die erste Spalte die Menge von β-Naphtol in g pro 100 ccm, die zweite, die Normalität von Pikrinsäure, die dritte die Menge von β-Naphtol in Molen (10^6) und die vierte die der Pikrinsäure in gleichem Masse.

Tabelle 13.

Nr.	I.	II.	III.	IV.
1.	0·0876	0·01351	608	1351
2.	0·0376	0·02188	261	2188
3.	0·1056	0·01148	733	1148
4.	0·1092	0·01148	759	1148

Die Versuche Nr. 3 und 4 der Tabelle 13 zeigen ein merkwürdiges Verhalten: die Menge von β-Naphtol vergrössert sich, während die Konzentration der Pikrinsäure dieselbe bleibt. Ein solches Verhalten kann nur daraus erklärt werden, dass die Daten des Versuches Nr. 4 schon zwei Bodenkörpern, nämlich β-Naphtolpikrat und β-Naphtol, entsprechen. Wenn dies wirklich der Fall ist, so muss die Zusammensetzung der Lösung in der Grenze der Versuchsfehler dieselbe sein, wie früher beim Versuche Nr. 2 in der Tabelle 12. Wir haben dort 1151 Mole Pikrinsäure und 742 Mole β-Naphtol und hier 1148 Mole Pikrinsäure und 759 Mole β-Naphtol, die Übereinstimmung ist also ganz vortrefflich.

Die Versuche der Tabelle 13 zeigen weiter, dass in diesem Falle Lösungen, die dieselbe Zusammensetzung, wie der Bodenkörper haben, nicht existenzfähig sind. Bevor solche Lösungen eintreten, scheidet sich schon der zweite Bodenkörper aus, und daher können wir nicht diesen Fall ohne weiteres so betrachten, wie früher den Fall der Benzollösungen. Die Abscheidung des zweiten Bodenkörpers ist ohne Zweifel durch die elektrolytische Dissociation verursacht, da die Konzentrationen der Lösungen die Summe der nichtdissociierten und dissociierten Molekülen darstellen.

Wir können in diesem Falle folgenden Weg zur Prüfung der Theorie einschlagen. Aus dem Versuch Nr. 4 folgt die Konzentration des nichtdissociierten β-Naphtols gleich $(75 - 609)(1 - 0{\cdot}9402) = 8{\cdot}9$ Molen, da der Grad der elektrolytischen Dissociation gleich 0·9402 ist.

Wir haben früher für die Konzentration des elektrolytisch nichtdissociierten β-Naphtolpikrates 7·9 Mole gefunden und werden also im Mittel etwa 8 Mole annehmen können, den Wert, der sich auch nicht vom berechneten Werte unterscheidet, besonders wenn man die Bemerkung der vorigen Seite in Betracht zieht.

Berechnen wir jetzt die Konzentrationen von β-Naphtol und Pikrinsäure für die Versuche Nr. 1, 2 und 3 in den Lösungen, die im Gleichgewicht mit dem Bodenkörper sich befinden, und die nicht elektrolytisch dissociiert sind. Die Konzentration der nichtdissociierten Pikrinsäure u_1 wird $c(1 - \alpha)$ gleich sein, wo c die gesamte Konzentration, und α der Dissociationsgrad ist. Die Konzentration u_2 von β-Naphtol ist gleich $c' - \frac{a}{1 - \alpha} + a$, wo c' die gesamte Konzentration, α der Grad der elektrolytischen Dissociation, und a die Konzentration des nichtdissociierten β-Naphtolpikrats ist, letztere beträgt annähernd 8 Mole. Die folgende Tabelle 14 stellt die Resultate der Berechnung dar, und zwar bedeutet die erste Spalte die Konzentration der Pikrinsäure, die zweite die von β-Naphtol und die dritte den Grad der elektrolytischen Dissociation für die angegebenen Molekularvolume in der Spalte IV.

Tabelle 14.

Nr.	I.	II.	III.	IV.
1.	88	490	0·9348	75
2.	196	177	0·9104	45
3.	69	604	0·9402	87

Die Konzentrationen, die in den Spalten I und II stehen, u_1 und u_2, müssen uns mit der Konzentration von dem nichtdissociierten β-Naphtolpikrat $u = 8$ Mole die Gleichgewichtskonstante für die wässrige Lösung und für die Temperatur $29 - 29.5^0$ geben, wenn unsere Betrachtungen richtig waren. Wir finden für $K = \frac{(u_1 - u)(u_2 - u)}{u}$ im Versuche Nr. 1 4860, für den Versuch Nr. 2 4042 und für den Versuch Nr. 3 5067. Wir haben früher (Tabelle 4) für diesen Wert 4466 ermittelt, und haben wir hier also genügende Übereinstimmung.

Das letzte Resultat können wir noch mit folgender Reihe von Versuchen unterstützen. Es wurden noch Bestimmungen der Löslichkeit in analogen Verhältnissen wie früher ausgeführt. Die folgende Tabelle 15 stellt die

Resultate dar, und zwar bedeutet die erste Spalte die Menge von β-Naphtol in g pro 100 ccm, die zweite den Normalgehalt an Pikrinsäure, die dritte die Menge von β-Naphtol in Molen (.10[6]) pro 100 ccm und die vierte die der Pikrinsäure.

Tabelle 15.

Nr.	I.	II.	III.	IV.
1.	0·1076	0·01144	747	1144
2.	0·07180	0·01470	499	1470
3.	0·1040	0·01153	722	1153
4.	0·0232	0·02884	162	2884

Beim Versuche Nr. 1 ist Bodenkörper β-Naphtol und β-Naphtolpikrat, bei allen anderen β-Naphtolpikrat.

Tabelle 16 giebt uns weiter die Konzentrationen von β-Naphtol und Pikrinsäure, welche den nicht elektrolytisch dissociierten Molekülen entsprechen und nach der Formel S. 433 berechnet sind. Die erste Spalte bedeutet Molekularvolume der Pikrinsäure, die zweite den elektrolytischen Dissociationsgrad, die dritte die gesamte Konzentration der nicht elektrolytisch dissociierten Pikrinsäure und die vierte diejenige des β-Naphtols.

Tabelle 16.

	I.	II.	III.	IV.
1.	87	0·9402	68	622
2.	68	0·9317	100	390
3.	87	0·9402	69	597
4.	34	0·8933	308	105

Für diese Reihe von Versuchen finden wir, wenn wir für die Konzentration des nicht gewöhnlich und elektrolytisch dissociierten β-Naphtolpikrats (u) 8 Mole annehmen, aus den Versuchen Nr. 2, 3 und 4 die Gleichgewichtskonstanten 4625, 4393 und 3637.

Die kleineren Werte für die Gleichgewichtskonstante aus der Tabelle 14 (Nr. 2) und Tabelle 16 (Nr. 4) entsprechen dem Gebiete, wo in der Lösung ein grosser Überschuss an Pikrinsäure vorhanden ist. Hier haben wir also grössere Abweichungen, gerade so wie im Falle der Benzollösungen[1]). Wenn wir hier unsere Resultate nach den Formeln S. 425 berechnen, so bekommen wir für den Grad der gewöhnlichen Dissociation bei allen anderen Versuchen Zahlen, die zwischen 0·98 bis 0·80[2]) schwanken, aber diese Versuche lassen diese strenge

[1]) Diese Zeitschr. 24, 699.

[2]) Der Grad der gewöhnlichen Dissociation ist, wenn die gesamte Löslichkeit von Naphtolpikrat 190 Mole und die des nichtdissociierten β-Naphtolpikrats 8 Mole beträgt, etwa 0·96.

Ausrechnung nicht ausführen. Es handelt sich also hier nur um eine annähernde Anwendung des Massenwirkungsgesetzes für die Gebiete, wo in den Lösungen ein grosser Überschuss von Pikrinsäure vorhanden ist.

Wir haben in solcher Weise auf drei Wegen, obschon alle nur annähernd genau sind, die Theorie geprüft und übereinstimmende Resultate erhalten. Daher können wir sagen, dass die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes uns die Möglichkeit gegeben hat: 1. den Verlauf der Reaktion in beiden Lösungsmitteln so gut wie vollständig zu ermitteln und 2. die Beteiligung des Lösungsmittels in der Reaktion qualitativ und, so weit wie es die Untersuchungsmethoden uns erlauben, quantitativ darzustellen.

Um die Ergebnisse unserer Untersuchung noch weiter zu erläutern, betrachten wir jetzt diese Frage vom Standpunkte der Phasenregel.

Gleichzeitige Anwendung des Massenwirkungsgesetzes und der Phasenregel.

Das Massenwirkungsgesetz lässt die Konzentrationen des nicht elektrolytisch dissociierten β-Naphtols, bez. der Pikrinsäure, die im Gleichgewicht mit dem Bodenkörper sich befinden, darstellen. Wenn wir alle diese Konzentrationen zu einer Kurve zusammenstellen, bekommen wir eine Gleichgewichtsisotherme, die alle Gleichgewichtsverhältnisse zwischen den verschiedenen Phasen angeben wird.

Die folgende Tabelle 17 enthält die Zusammenstellung dieser Konzentrationen der Pikrinsäure (erste Spalte) und des β-Naphtols (zweite Spalte) in Molen . 10^6 pro 100 ccm.

Tabelle 17.

Nr.	I.	II.		
1.	0	609	(aus der Tabelle 4)	Bodenkörper β-Naphtol
2.	54	615	„ „ „ 4)	„ „
3.	69	617	„ „ „ 12)	„ β-Naphtol u. β-Naphtolpikrat
4.	68	622	„ „ „ 16)	„ „ „
5.	69	607	„ „ „ 14)	„ β-Naphtolpikrat
6.	69	597	„ „ „ 16)	„ „
7.	88	494	„ „ „ 14)	„ „
8.	100	390	„ „ „ 16)	„ „
9.	196	180	„ „ „ 14)	„ „
10.	308	105	„ „ „ 16)	„ „ [säure
11.	933	8	(annähernd aus Daten S. 430)	„ β-Naphtolpikrat und Pikrin-
12.	928	0	(aus den Tab. 10 und 11)	„ Pikrinsäure

Die Daten der Tabelle 17 sind graphisch durch die Kurve *ABCDE* (Fig. 1) dargestellt, wo die Abscissen die Mengen der Pikrinsäure und die Ordinaten diejenige des β-Naphtols bedeuten.

Der Ast AB stellt die Gleichgewichtsisotherme für β-Naphtol als Bodenkörper dar. Beim Zufügen von β-Naphtol gelangen wir zu dem Punkt B, wo neben Lösung und Dampf zwei feste Phasen koexistieren, β-Naphtol und β-Naphtolpikrat. Beim Übergang auf die Kurve BCD verschwindet eine feste Phase, und wir haben auf dieser Kurve ein unvollständiges Gleichgewicht zwischen β-Naphtolpikrat und den Lösungen verschiedener Zusammensetzung. Der Punkt C hat eine besondere Bedeutung: links von ihm sind die Lösungen, die mehr von β-Naphtol, und rechts die mehr an Pikrinsäure enthalten, als es der Zusammensetzung des β-Naphtolpikrats entspricht. Im Punkte C selber ist die Zusammensetzung der Lösung dieselbe, wie diejenige des Bodenkörpers. Der Punkt D stellt ein Gleichgewicht dar zwischen zwei festen Phasen nebst Lösung und Dampf. Die Kurve DE entspricht einem unvollständigen Gleichgewicht zwischen Pikrinsäure (fest), Lösung und Dampf. Auf solche Weise haben wir auf der Kurve $ABCDE$ zwei Punkte des vollständigen Gleichgewichts D und B und drei Äste für unvollständiges Gleichgewicht. Den Punkt C, wo die relative Zusammensetzung der festen Phase und des Gelösten in der flüssigen Phase dieselbe ist, werden wir als „symmetrischen" Punkt bezeichnen.

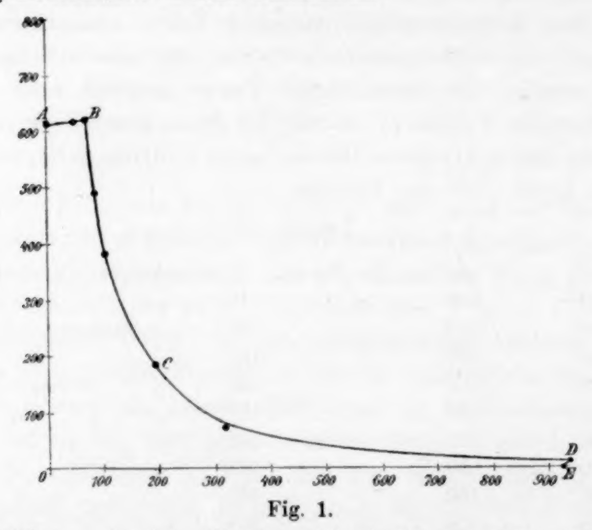


Fig. 1.

Vergleichen wir die Gleichgewichtsisotherme (Fig. 1) mit derjenigen für die Benzollösung. Die folgende Tabelle 18 giebt die Konzentrationen der Lösungen (in Molen . 10^4 pro 100 ccm) im Gleichgewicht mit allen Bodenkörpern, die hier auftreten können[1]), und zwar bedeutet

[1]) Diese Zeitschr. **24**, 458.

die erste Spalte die Zahlen für Pikrinsäure und die zweite die für β-Naphtol.

Tabelle 18.

Nr.	I.	II.		
1.	481	0	Bodenkörper:	Pikrinsäure
2.	516	25	"	" und Pikrat
3.	309	43	"	Pikrat
4.	191	67	"	"
5.	105	104	"	"
6.	65	190	"	"
7.	60	227	"	"
8.	52	306	"	"
9.	21	381	"	β-Naphtol und Pikrat
10.	0	365	"	β-Naphtol

Die Kurve *ABCD* (Fig. 2) stellt die Resultate der Tabelle 18 graphisch dar; die Abscissen sind wie früher die Mengen von Pikrinsäure und die Ordinaten die von β-Naphtol. Der Verlauf der Kurve *ABCD* ist dem der Kurve Fig. 1 vollständig analog.

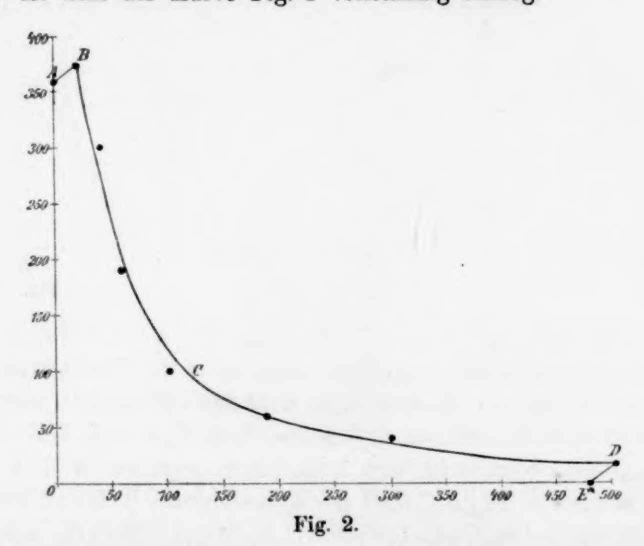


Fig. 2.

Die Kurve *ABCD* stellt einen gewöhnlichen Typus der Gleichgewichtsisotherme dar, und charakterisiert sich durch drei Kurvenäste für unvollständiges Gleichgewicht, und durch zwei Punkte *B* und *D*, die auf beiden Seiten des symmetrischen Punktes liegen.

Ziehen wir jetzt die früher bestimmten Löslichkeitskurven für die Systeme in Betracht, die aus zwei Stoffen zusammengesetzt sind. Nach Prof. Bakhuis Roozeboom sind hier folgende drei Typen zu unterscheiden:

1. Zwei Stoffe geben keine Verbindung: die Gleichgewichtskurve besteht aus zwei Schmelzkurven der Komponente $T_A K$ und $T_B K$ (Fig. 3, Ox — Temperaturen und Oy — die Zusammensetzung in Molen auf 100 Mole der Komponente), die sich in einem Quadrupelpunkt durchschneiden. Während meiner Untersuchung habe ich z. B. einen solchen Fall in dem System aus β-Naphtol und Benzol gehabt.

2. Zwei Stoffe geben eine Verbindung, deren Schmelzpunkt, d. h. der Punkt, wo die Lösung und Bodenkörper dieselbe Zusammensetzung haben, der Punkt l auf der Fig. 4 zwischen zwei Quadrupelpunkten K und K' liegt; die Gleichgewichtskurve besteht aus drei Ästen: KT_B und $K'T_A$ sind die Schmelzkurven der Komponente, und KlK die Schmelzkurve der Verbindung. Als ein charakteristisches Beispiel haben wir Systeme $Fe_2Cl_6 12 H_2O$, $CaCl_2 6 H_2O$, $CaCl_2 4 H_2O$ (B. Roozeboom), $C_6H_2(NO_2)_3OH$, $C_{10}H_7OH$, $CH(C_6H_5)_3C_6H_6$, $C_6H_2(NO_2)_3OH. C_6H_6$ (Kuriloff).

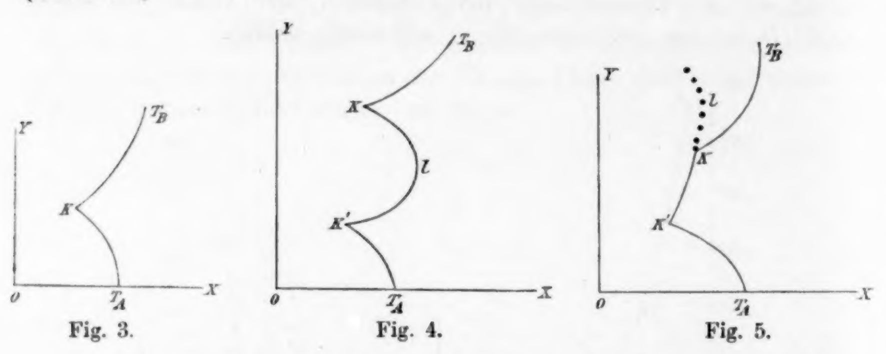


Fig. 3. Fig. 4. Fig. 5.

3. Zwei Stoffe geben eine Verbindung wie im 2. Falle, aber der Schmelzpunkt l ist nicht erreichbar, denn bevor die Schmelztemperatur erreicht wird, scheidet sich schon eine neue feste Phase ab. Die Gleichgewichtsisotherme besteht aus drei Asten $T_B K$; $T_A K'$ und KK' für vollständiges Gleichgewicht und zeigt zwei Quadrupelpunkte K' und K. Ein solcher Fall ist in $Fe_2Cl_6 5 H_2O$ (B. Roozeboom) bekannt und kann als ein Übergang vom 2. zum 3. Typus $C_6H_2(NO_2)_3OH.C_6H_6$ (Kuriloff) dienen. Diese Typen unterscheiden sich nach der Lage des Schmelzpunktes. Die Gleichgewichtsisotherme können wir aber nach der Lage des symmetrischen Punktes charakterisieren.

Die Gleichgewichtsisotherme $ABCDE$ (Fig. 1 u. 2) charakterisiert sich durch drei Äste für unvollständiges Gleichgewicht, zeigt zwei Punkte, die auf beiden Seiten des symmetrischen Punktes liegen, und in diesem Sinne gehört das betreffende Kurvensystem zum 2. Typus der

Tabelle 19.

Nr.	I.	II.		Bodenkörper
1.	0	609	(aus der Tabelle 4)	Bodenkörper: β-Naphtol
2.	1050	729	(„ „ „ 4)	„ β-Naphtol und β-Naphtolpikrat
3.	1144	747	(„ „ „ 15)	„ β-Naphtol und β-Naphtolpikrat
4.	1151	742	(„ „ „ 12)	„
5.	1148	733	(„ „ „ 13)	„ β-Naphtolpikrat
6.	1153	722	(„ „ „ 15)	„ „
7.	1351	608	(„ „ „ 13)	„ „
8.	1470	499	(„ „ „ 15)	„ „
9.	2188	261	(„ „ „ 13)	„ „
10.	2884	162	(„ „ „ 15)	„ „
11.	6228	40	(annähernd aus den Daten S. 430)	Bodenkörper: Pikrinsäure und β-Naphtolpikrat
12.	6187	0	(annähernd aus den Tab. 10 u. 11)	Bodenk: Pikrinsäure.

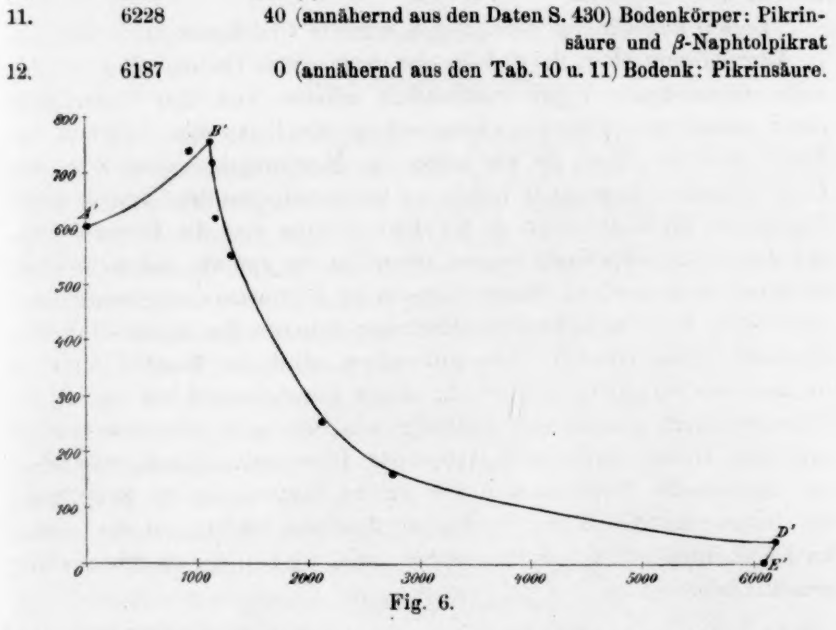


Fig. 6.

Gleichgewichtskurven. Daraus folgt, dass die Gleichgewichtsverhältnisse zwischen verschiedenen Phasen in beiden Lösungen — Benzol und Wasser — vollständig dieselben sind.

Die Kurve *ABCDE* (Fig. 1) ist nach den Daten konstruiert, die die Zusammensetzungen der Lösungen mit Berücksichtigung der elektrolytischen Dissociation der Komponente darstellen. Anders liegt die Sache, wenn wir die gesamten Konzentrationen der betreffenden Komponenten nehmen und auf das Koordinatenpapier auftragen. Die gesamten Konzentrationen in Molen sind in der Tabelle 19 zusammen-

gestellt, und zwar bedeutet die erste Spalte die Konzentrationen der Pikrinsäure, die zweite die von β-Naphtol.

Die Kurve $A'B'C'D'E'$ (Fig. 6), die nach den Daten der Tabelle 19 konstruiert ist, besteht aus drei Ästen $A'B'$, $B'D'$ und $D'E'$ für das unvollständige Gleichgewicht und zeigt zwei Punkte B' und D', wo zwei feste Phasen mit Lösung und Dampf koexistieren. Diese Kurve unterscheidet sich wesentlich von den Kurven $ABCDE$ (Fig. 1 und Fig. 2), denn der „symmetrische Punkt“ ist nicht erreichbar: bevor die Lösung die Zusammensetzung der festen Phase bekommt, scheidet sich schon eine zweite feste Phase ab. In diesem Sinne haben wir hier ein Kurvensystem, das schon dem dritten Typus der Gleichgewichtskurven angehört.

Dieser Betrachtung nach hätten wir die Gleichgewichtsverhältnisse in Benzollösung (Fig. 2) und in der wässerigen Lösung (Fig. 6) den zwei verschiedenen Typen zuschreiben müssen und den Unterschied durch einen besonderen chemischen Einfluss des Mediums erklären können. Aber, da wir schon das Massenwirkungsgesetz zu den Untersuchungen angewandt haben, so wissen wir, wo die Ursache dieses besonderen Einflusses liegt; in der Benzollösung sind die Komponenten, aus denen das betreffende System erbaut ist, so gut wie gar nicht elektrolytisch dissociiert, in Wasser dagegen ist Pikrinsäure sehr weitgehend dissociiert. Die Gleichgewichtsverhältnisse zwischen den nicht elektrolytisch dissociierten Komponenten sind in Benzol und in Wasser vollständig identisch. Jedes Lösungsmittel hat eine dissociierende Kraft, sowohl eine elektrolytische, wie auch eine gewöhnliche, und vom Grade dieser zwei Arten der Dissociation hängt wesentlich der Einfluss des Mediums ab. Der zweite Faktor, der die Beteiligung des Lösungsmittels an der chemischen Reaktion erklärt, ist die gegenseitige Löslichkeit der Komponenten, wie ich in dieser Abhandlung gezeigt habe.

Diese Arbeit (Experimenteller Teil: Über Anwendung des Massenwirkungsgesetzes) ist von mir im Göttinger Physikochemischen Institut angefangen und im chemischen Institut zu Breslau zu Ende geführt worden. Ich möchte an dieser Stelle den hochgeehrten Professoren, W. Nernst und F. W. Küster, für das Interesse an meiner Arbeit meinen wärmsten Dank aussprechen.

Breslau, im Dezember 1897.

Ueber die Abhängigkeit der Zahl der Kerne, welche sich in verschiedenen unterkühlten Flüssigkeiten bilden, von der Temperatur.

Von

G. Tammann.

(Mit 4 Figuren im Text.)

Befindet sich eine Flüssigkeit in Berührung mit Krystallen, aus denen dieselbe durch Schmelzen entstanden ist, so werden unterhalb einer bestimmten Temperatur die Krystalle wachsen, oberhalb derselben aber sich verkleinern. Diejenige Temperatur, bei welcher die Änderung des Volumens mit der Zeit für beide Phasen Null wird, bezeichnet man als Schmelzpunkt oder Krystallisationspunkt.

Bei vollständiger Abwesenheit der krystallisierten Phase kann man ein begrenztes Flüssigkeitsvolumen längere oder kürzere Zeit bei Temperaturen unterhalb ihres Krystallisationspunktes erhalten, ohne dass spontan in derselben sich auch nur ein Krystall bildete. In sehr grossem Flüssigkeitsvolumen wird dagegen im Laufe bedeutender Zeiträume die Krystallisation immer spontan an einem oder mehreren Punkten eintreten. Der Schmelz- oder Krystallisationspunkt kann daher auch als diejenige Temperatur bezeichnet werden, unterhalb der die spontane Krystallisation bei grossem Flüssigkeitsvolumen oder während langer Zeiträume notwendig wird.

Der Übergang aus dem flüssigen in den krystallisierten Zustand bei ursprünglicher Abwesenheit von Krystallen beginnt immer nur an einzelnen Punkten, nie verwandeln sich erheblichere Massen der Flüssigkeit momentan in einen Krystall. Mit wachsender Unterkühlung wächst anfänglich die Zahl der Punkte, von denen aus Krystallisation eintritt, erreicht ein Maximum und nimmt ferner bei weiter wachsender Unterkühlung ab.

Aus Flüssigkeiten, die sich erheblich unterkühlen lassen, scheidet sich spontan in der Regel nicht eine Art von Krystallen, sondern ge-

wöhnlich mehrere polymorphe Arten ab. Die Kernzahl jeder dieser Arten besitzt ihr Maximum. Die Kurven der Kernzahlen verschiedener polymorpher Modifikationen ein und desselben Stoffes schneiden sich gewöhnlich, oder innerhalb eines gewissen Unterkühlungsgebietes treten gleichzeitig zwei oder auch mehrere verschiedene polymorphe Krystallarten auf.

Die Art und Weise, in der die weitere Entwicklung des spontan entstehenden Kernes vor sich geht, ist ziemlich verschieden. Gewöhnlich bilden sich Kugeln, welche immer aus sehr vielen feinen, um einen Punkt konzentrisch gruppierten Nadeln bestehen. Solch eine Kugel wächst, wenn keine Hindernisse ihr in den Weg treten, ganz regelmässig. Die feinen Nadeln sind an dem in die Flüssigkeit ragenden Ende facettiert, wodurch die Oberfläche der Kugel ein schwach rauhes Aussehen erhält. Manchmal sind die Nadeln oder doch einzelne von ihnen gröber, dann erhält die Kugel ein morgensternähnliches Aussehen, bedingt durch das Hervortreten einzelner gröberer Krystalle aus der rauhen Kugeloberfläche. Bei manchen Stoffen treten die feinen Nadeln ganz zurück, und es entstehen sternförmige Gebilde, bestehend aus einzelnen Säulchen, welche von einem Punkte aus ausstrahlen. Nicht sehr häufig bilden sich ausschliesslich isolierte regelmässige Krystalle. Alle diese verschieden gestalteten Gebilde, welche sich bei der spontanen Krystallisation bilden, enthalten je einen Kern, von dem aus die Krystallisation sich nach verschiedenen Richtungen gleich schnell oder im Falle einzelner Krystallindividuen ungleich schnell fortpflanzt. Da es sich hier nur um die Zahl der Krystallisationspunkte, welche sich unter bestimmten Bedingungen in einer unterkühlten Flüssigkeit bilden, handelt, so werden jene Gebilde schlechtweg Kerne genannt werden. Ihre Anzahl giebt die der Punkte, von denen aus der Übergang aus dem ungeordneten in den geordneten Zustand begann.

Für die Geschwindigkeit, mit der eine unterkühlte Flüssigkeit krystallisiert, ist nicht nur die Zahl der sich in derselben spontan bildenden Kerne massgebend, sondern auch diejenige Geschwindigkeit, mit der sich die Krystallisation an der Grenze der beiden Phasen fortpflanzt. Diese bezeichnet man am besten als Krystallisationsgeschwindigkeit (K. G.) und versteht unter derselben, wenn nicht ausdrücklich die Masse eingeführt werden soll, die lineare Geschwindigkeit in mm pro Minute.

Die Abhängigkeit dieser Krystallisationsgeschwindigkeit von der Unterkühlung ist nach früheren Untersuchungen folgende. In der Nähe des Schmelzpunktes ist die Krystallisationsgeschwindigkeit gewöhnlich gering, dieselbe wächst zuerst mit der Unterkühlung langsam an, dann

schneller und nimmt bei einer Unterkühlung von ca. 15° einen maximalen Wert an, welcher sich bei weiterer Unterkühlung nicht ändert. Erst wenn die Unterkühlung einen Betrag erhält, bei dem die Wärmekapazität des festen Stoffes zwischen dieser Temperatur und der des Schmelzpunktes gleich ist der Krystallisationswärme bei jener Temperatur, beginnt eine Abnahme der Krystallisationsgeschwindigkeit, welche dann weiter rasch in der Weise wie Reaktionsgeschwindigkeiten überhaupt mit der Temperatur abnimmt. Dieses Verhalten der K. G. ist bei der Feststellung der Anzahl der Kerne zu berücksichtigen.

Zwei Faktoren sind also von Einfluss auf die Zeit, innerhalb der eine unterkühlte Flüssigkeit sich in eine krystallisierte Masse verwandelt.

1. Das spontane Krystallisationsvermögen: die Anzahl der Kerne, die sich in der Volumeneinheit während der Zeiteinheit bildet.

2. Die Krystallisationsgeschwindigkeit.

Die Zeit, innerhalb der sich die Krystallisation vollzieht, kann durch Vergrösserung beider Faktoren oder auch jedes der beiden Faktoren sehr verkürzt werden, so dass dieselbe so gering wird, dass eine Entscheidung über die Art und Weise der Krystallisation, ob dieselbe von einigen wenigen Punkten mit grosser Geschwindigkeit vor sich gegangen ist, oder von sehr vielen Punkten aus mit nicht erheblicher Geschwindigkeit, durch Beobachtung der Flüssigkeit während der Abkühlung nicht getroffen werden kann.

Je nach der Grösse der beiden bestimmenden Faktoren wird man zwischen zwei verschiedenen Beobachtungsverfahren zu wählen haben. Ist die K. G. nicht erheblich, so wird man den Vorgang der Kernbildung bei der Unterkühlung beobachten, das Wachstum der Kerne verfolgen und Zählungen der Kerne vornehmen können. Ist dagegen die K. G. erheblich, so kann man aus der Struktur der krystallisierten Masse Schlüsse auf die Kernzahl und auch auf die Geschwindigkeit der Krystallisation ziehen.

Da der Ort der Kernbildung dem Zufall unterworfen ist, so wird die Kernzahl für kleine Volumina und kleine Zeiten ebenfalls den Charakter des Zufälligen tragen. Es steht uns aber frei, Volumen und Zeit so bedeutend zu wählen, dass das Zufällige durch das Gesetzmässige verdrängt wird. Unter dieser Voraussetzung gewinnt das spontane Krystallisationsvermögen die Bedeutung einer der Flüssigkeit eigentümlichen Eigenschaft, deren Abhängigkeit von der Temperatur, der Natur der Flüssigkeit und anderen Faktoren zu untersuchen sich verlohnt.

Das Unternehmen, sich über die Kernzahl in Abhängigkeit von der Temperatur zu informieren, hat zum Zweck, die Frage zu entscheiden, ob es möglich ist, jeden beliebigen Stoff so weit zu unterkühlen, dass seine Viskosität, welche mit sinkender Temperatur zunimmt, die Grössenordnung derjenigen von Krystallen annimmt, so dass man die so unterkühlte Flüssigkeit für einen sogenannten „amorphen festen" Stoff erklären würde. Besitzen die Kernzahlen in Abhängigkeit von der Temperatur ein Maximum, und bilden sich bei Temperaturen unterhalb jenes Maximums, bei denen die K. G. schon gering geworden ist, nur wenige Kerne, so wird man bei genügend schneller Abkühlung jede Flüssigkeit in ein Temperaturgebiet geringer Kernzahl und geringer Krystallisationsgeschwindigkeit bringen, und in diesem die Flüssigkeit als Glas kürzere oder längere Zeit erhalten können. Kühlt man das Glas noch tiefer ab, so kann man möglicherweise in ein Zustandsgebiet gelangen, in welchem das Glas stabiler ist als eine oder mehrere der polymorphen Krystallformen (siehe Wied. Ann. **62**, p. 280 (1897)).

Erklärungen mancher der im folgenden gegebenen Resultate glaube ich in Anbetracht ihrer Neuheit und der deutlich zu Tage tretenden Schwierigkeiten ihrer Deutung schuldig bleiben zu dürfen. Die Thatsache, dass die Zahl der Punkte, von denen aus Krystallisation in der unterkühlten Flüssigkeit beginnt, auch unter günstigen Bedingungen nicht sehr erheblich ist, vielleicht 1000 Punkte pro Minute im Kubikmillimeter, also gegenüber der Zahl der Molekel gänzlich verschwindet, macht eine Reihe von Hypothesen, über deren Zulässigkeit und Zweckmässigkeit man vor der Hand wohl kaum entscheiden kann, notwendig.

Nicht geringer erscheinen mir die Schwierigkeiten, die sich der Deutung des Maximums des spontanen Krystallisationsvermögens und der Thatsache, dass häufig die Kerne zweier oder mehrerer polymorphen Modifikationen gleichzeitig erscheinen, bieten.

Man hat wohl vor allem auf diesem Gebiete das Thatsachenmaterial zu erweitern, bis man hier zu allgemeineren Anschauungen gelangen wird.

Methode der Kernzählung.

Will man die Zählungen der Krystallkerne auch über Temperaturgebiete erstrecken, innerhalb derer die K. G. sehr gering ist, so muss man, um die bei grossen Unterkühlungen sehr langsam wachsenden Kerne sichtbar zu machen, sich eines Kunstgriffes bedienen. Man bringt zu diesem Zweck die auf eine bestimmte Temperatur eine gewisse Zeit lang unterkühlte Flüssigkeit möglichst rasch auf eine höhere Tempe-

ratur, bei der die Krystallisationsgeschwindigkeit einen bedeutenderen Wert besitzt, und bei der die Kernzahl womöglich so gering ist, dass während der Entwicklung der Kerne bei dieser Temperatur keine neuen Kerne entstehen.

Bei diesem Verfahren wird die Flüssigkeit zuerst einmal bei fallender Temperatur, dann das zweite Mal bei steigender Temperatur durch das Gebiet erheblicher Kernzahl geführt. Es fragt sich nun, welchen Einfluss diese Manipulation auf das Resultat hat, oder um wie viel die in dieser Weise festgestellte Kernzahl von der wahren, das heisst derjenigen Kernzahl verschieden ist, welche bei momentaner Abkühlung auf die Expositionstemperatur auftreten würde.

Zur Entscheidung dieser Frage bieten sich folgende verschiedene Wege:

1. Man kann verschieden lange Zeit exponieren. Treten hierbei nach verschieden langen Expositionszeiten gleiche Zahlen von Kernen auf, so haben sich diese Kerne offenbar während der Durchschreitung von Temperaturgebieten hoher Kernzahl gebildet. Sind dagegen die Kernzahlen der Expositionszeit proportional, so haben sich die Kerne ausschliesslich oder fast ausschliesslich bei der Expositionstemperatur gebildet.

Fallen also die auf gleiche Zeiten bezogenen Kurven der bei verschiedenen Expositionszeiten bestimmten Kernzahlen zusammen, so ist diese Kurve als von derjenigen der wahren Kernzahlkurve nicht verschieden zu betrachten.

2. Man könnte verschiedene Volumina der Flüssigkeit auf ihre Kernzahl untersuchen. In diesem Falle müsste, falls kein Unterschied zwischen der wahren und der gefundenen Kernzahl existiert, die Kernzahl dem Volumen proportional sein. Hierbei ist natürlich noch zu berücksichtigen, dass die Abkühlung zweier verschieden grosser Volumen sich recht verschiedenartig vollziehen kann.

Die Versuche, welche nach diesen beiden Verfahren angestellt wurden, ergaben, dass die nach der Entwicklungsmethode festgestellte Kernzahl beim Betol und Piperin nahe proportional der Expositionszeit und dem Volumen der Flüssigkeit ist. Somit sind die folgenden Kurven der Kernzahlen des Betols und Piperins als von den wahren Kurven nicht wesentlich verschieden zu betrachten.

3. Es wäre noch möglich, sofort auf eine Temperatur zu unterkühlen, welche unterhalb der Temperatur des Maximums der Kerne liegt, und bei der die Zahl der Kerne gering ist. Nun erwärmt man auf die Expositionstemperatur und zählt bei dieser, wenn der Wert der

K. G. es zulässt, oder entwickelt zuerst, falls die K. G. zu gering sein sollte. Die so erhaltene Kurve der Kernzahl kann mit der nach dem ersten Verfahren festgestellten zusammenfallen, braucht es aber nicht notwendigerweise.

Versuche mit Betol und Piperin ergaben, dass man bei ersterem nach diesem Verfahren das Maximum der Kernzahl des Betols bei etwas höheren Temperaturen findet als nach dem ersten Verfahren. Beim Piperin wurde die Lage des Maximums nicht verändert, dagegen die Kernzahl nach letzterem Verfahren bedeutend höher als beim ersten Verfahren gefunden.

Da die Kernzahl proportional der Expositionszeit und dem Volumen der Flüssigkeit ist, so hat man wohl an der Gestalt der nach dem ersten Verfahren erhaltenen Kurven festzuhalten. Die nach dem zweiten Verfahren für das Betol festgestellte Kurve endet in einer Spitze, welche bei etwa $+20^0$ liegt, während das Maximum der Kerne, gezählt nach dem ersten Verfahren, bei 0^0 liegt. Beim Betol wird durch die anfängliche plötzliche starke Abkühlung die Kernzahl verkleinert, beim Piperin bedeutend vergrössert.

Das spontane Krystallisationsvermögen ist, wie später gezeigt werden wird, eine ausserordentlich empfindliche Eigenschaft, welche in sehr hohem Masse von geringen Beimengungen abhängt. Beim Betol änderte sich dieselbe nach jedem Umkrystallisieren. Es kann daher nicht Wunder nehmen, dass die Kernzahl auch von dem Zustande, in welchem sich die Flüssigkeit vor der Annahme der Expositionstemperatur befand, abhängt.

Die Versuche, welche zur Kritik des Verfahrens angestellt wurden, sind im folgenden zusammengestellt.

Beim Betol wurden 3 Arten von Kernen bemerkt, alle waren bei ungestörter Entwicklung Kugeln strahligen Gefüges. Die erste durchsichtige Art von Kugeln, welche in sehr geringer Anzahl auftrat, wurde nur unter dem Mikroskop zwischen gekreuzten Nicols bemerkt, dieselbe ist bei 20^0 weniger stabil als die beiden folgenden, in welche sich diese mit einer Geschwindigkeit von einigen Hundertsteln Millimetern pro Minute umwandelt. Die zweite Art der sich gewöhnlich ausscheidenden Kerne ist im folgenden mit I bezeichnet. Diese waren undurchsichtig milchweiss und schmolzen zwischen 93—94. Ausser dieser Art trat zuweilen in reineren Präparaten eine durchsichtige Art von Kernen II auf, welche bei 95—96^0 schmolzen, also wohl die stabilste der 3 Formen repräsentieren.

Beim Piperin wurde überhaupt nur eine Art von kugelförmigen

Kernen, welche häufig das Ansehen von Morgensternen annahmen, bemerkt, diese Kerne schmolzen bei 129°.

Zu den Versuchen wurden die Substanzen geschmolzen und in dünnwandige Glasröhrchen folgender Dimensionen gebracht. Die Röhrchen wurden darauf vorsichtig zugeschmolzen, so dass sich die Substanz an den Enden des Röhrchens nicht bräunte. Die Röhrchen von $^1/_8$ ccm Kapazität hatten eine Wandstärke von 0·15 mm, einem äusseren Durchmesser von 0·2 mm und eine Länge von 20 cm. Gewöhnlich waren sie U-förmig zusammengebogen. Die $^3/_8$ ccm Röhrchen hatten eine Wandstärke von 1·18 mm, einen äusseren Durchmesser von 1·9 mm und die Länge von 22 cm.

Am Kopfe jeder Tabelle findet man die Temperatur, bei welcher der Inhalt des Röhrchens geschmolzen wurde, sowie die Zeit, während welcher das Röhrchen der Temperatur t^0 in einem Wasserbade exponiert wurde, und die Temperatur des Entwicklungsbades nebst der Zeit, nach der im Entwicklungsbade die Kernzählung begonnen wurde.

Abhängigkeit der Kernzahl von der Expositionszeit.

Betol, zweimal aus Alkohol umkrystallisiert, 4 Stunden bei 70° getrocknet, untersucht nach 2 Monaten. Die Schmelze war etwas gelblich gefärbt, während die des frischen Präparats farblos war. Geschmolzen bei 100°, entwickelt in 1—2 Minuten bei 70°. Rohrkapazität $^1/_8$ ccm. Zuerst wurde ausschliesslich 2 Minuten, dann 4 und zuletzt 6 Minuten lang exponiert. Es zeigten sich nur weisse, undurchsichtige Kerne I.

Tabelle 1.

Expositionszeit:

2 Minuten			4 Minuten			6 Minuten		
t	Kerne I		*t*	Kerne I		*t*	Kerne I	
—15°	0	0	—18°	0	0	—17°	0	0
—10	0	0	—11	0	0	—10	0	0
— 5	0	0	— 5	0	0	— 5	0	0
0·5	1	1	0·2	1	2	0·2	4	3
5·1	2	3	5·0	12	14	5·0	18	17
10·2	7	8	10·4	23	20	10·2	28	30
15·3	2	3	15·1	0	1	15·1	1	0
16·3	3	2	16·2	0	0	16·5	0	0
18·5	2	1	18·2	0	0	18·2	0	0
20·2	0	0	20·0	0	0	20·3	0	0
25·2	0	0	26·1	0	0	25·0	0	0

In der Nähe der Temperatur des Maximums ist die Kernzahl angenähert proportional der Expositionszeit. Merkwürdigerweise treten

bei 16 und 18° nach 2 Minuten noch einige Kerne auf, während nach 4 und 6 Minuten sich keine bildeten.

Hierauf wurde das soeben untersuchte Präparat dreimal aus Alkohol umkrystallisiert und 6 Stunden lang bei 80° getrocknet. Jetzt traten von —18 bis 5° in überwiegender Anzahl die durchsichtigen Kerne II auf. Die Anzahl der gewöhnlichen Kerne I betrug jetzt in diesem Temperaturintervall ca. 10% der Kerne II. Von 5° an trat dagegen die Zahl der Kerne II ganz zurück, nur bei 5° wurden noch je 2 Kerne II bemerkt. Die Versuche bei derselben Temperatur aber verschiedenen Expositionszeiten wurden hier gleich nacheinander vorgenommen, im übrigen sind alle Bedingungen genau wie beim vorhergehenden Versuche erhalten.

Tabelle 2.

t	Expositionszeit: 2 Minuten	4 Minuten	6 Minuten	
—18°	0	0	1	hauptsächlich Kerne II
—10	1	8	14	
— 5	15	43	88	
0·4	65	108	148	Maximum der Kernzahl II
5·1	36	55	82	Maximum der Kernzahl I
10·1	44	50	58	ausschliesslich Kerne I
15·1	20	27	36	
19·4	14	18	22	
24·5	8	12	13	
30·2	3	2	3	

Bei Temperaturen in der Nähe des Maximums ist die Zahl der Kerne wiederum proportional der Expositionszeit, bei Temperaturen unterhalb desselben ist dieselbe bei grösseren Expositionszeiten grösser, als der Proportionalität zwischen Expositionszeit und Kernzahl zu erwarten wäre. Das Umgekehrte findet statt bei Temperaturen oberhalb der des Maximums.

Abhängigkeit der Kernzahl vom Volumen der Flüssigkeit.

Folgende Versuche sind unter sonst gleichen Bedingungen, aber mit Röhren verschiedener Kapazität angestellt worden (siehe Tabelle 3).

Die Temperatur des Maximums der Kernzahl ändert sich mit der Menge der im Rohr eingeschlossenen Substanz nicht.

Die Zahl der Kerne ist in der Nähe der Temperatur des Maximums proportional der Menge der Substanz. Bei Temperaturen von circa 15° oberhalb der Temperatur des Maximums nimmt dieselbe etwas langsamer zu als der Proportionalität entspricht, weil die grössere

Betol, zweimal aus Alkohol umkrystallisiert, gleich nach dem Trocknen untersucht. Geschmolzen bei 110°. Entwickelt in 1—2 Minuten bei 70°. Expositionszeit 2 Minuten.

Tabelle 3.

Volumen des Rohres 0·125 ccm				Volumen des Rohres 0·375 ccm				
t	Kerne I		Kerne II	*t*	Kerne I		Kerne II	
—10°	0	0	0	—15°	0	0	0	0
— 5	0	0	0	—10	0	0	9	11
0	0	1	0	0	5	4	40	35
5	2	3	0	5	14	14	0	0
10	3	4	0	10	18	19	0	0
16	40	38	0	16	120	115	0	0
20	9	7	0	20	39	28	0	0
25	3	3	0	25	10	9	0	0
30	2	2	0	30	4	4	0	0
35	1	1	0	35	1	2	0	0
42	0	0	0	42	0	0	0	0
50	0	0	0	50	0	0	0	0

Masse des dickeren Rohres während der Abkühlung kürzere Zeit bei der Expositionstemperatur verweilt als im dünnen Rohr. Dagegen wird bei Temperaturen unterhalb der Temperatur des Maximums das dickere Rohr mit der grösseren Substanzmenge während der Abkühlung längere Zeit innerhalb des Temperaturintervalls grosser Kernzahl verbleiben als das dünnere Rohr, daher muss hier die Zahl der Kerne in der grösseren Masse etwas grösser sein, als der Proportionalität nach aus der Kernzahl der kleineren Masse zu schliessen ist.

Kernzahl des Betols bei anfänglicher Abkühlung derselben auf 18° und nochmaligem Erwärmen auf die Expositionstemperatur *t*°.

Das Rohr von $^1/_8$ ccm Kapazität, gefüllt mit dem zum Versuch Tabelle 2 benutzten Präparat, wurde vor jedem Versuch auf —18°, in einer Mischung von Salz und Eis, abgekühlt und dann nach 1 Minute auf folgende Temperaturen erwärmt. Nach 5 und 10 Minuten wurde das Rohr nochmals mit der Lupe im Expositionsbade durchmustert. Da bei 5° die Krystallisationsgeschwindigkeit des Betols circa 0·0006 mm pro Minute beträgt, so müsste bei dieser Temperatur in 5 Minuten sich ein Kügelchen von 0·006 mm Durchmesser bilden, welches unter der Lupe deutlich sichtbar wäre. Bei 0°, 5° und 10° und sogar bei 15° wurden aber auch während 10 Minuten keine Kernchen sichtbar, dieselben traten erst bei 20° auf.

Tabelle 4.

t	Zahl der Kerne I	
	In 5 Minuten	In 10 Minuten
0·2	0	0
5·0	0	0
10·3	0	0
15·2	0	0
20·2	33	40
25·2	16	17
30·1	3	5
35·5	1	1
40·2	0	0

In diesem Falle hat die Kernkurve des Betols eine Spitze. Man könnte nun der Meinung sein, dass diese Form der Kurve für das Betol die wahre sei. Dagegen sprechen aber die Versuche, bei denen die Expositionszeit und das Volumen des Betols variiert wurden. Gegenüber der Annahme einer Spitze dieser Kurve wird man immer die eines Maximums mit steilem Abfall nach niederen Temperaturen hin leicht verteidigen können. Auf die Gestalt der Kernkurve möchte ich überhaupt kein besonderes Gewicht legen. Hier scheint dieselbe eine Spitze zu haben, in den folgenden Fällen besitzt dieselbe ein sich steil erhebendes Maximum, dagegen ergab das in Tabelle 1 untersuchte Präparat ein recht flaches Maximum. Ausserdem bemerkt man, dass sehr geringe Unterschiede in der Beschaffenheit der Präparate, die sonst kaum festzustellen sind, schon von grossem Einfluss auf das Erscheinen einer neuen polymorphen Modifikation, Kerne 2, sind. Sogar die Dimensionen des Rohres, siehe Tabelle 2, influieren auf dasselbe. Gegenüber dieser hohen Empfindlichkeit der Kernzahl ist es beachtungswert, dass sich die Lage des Maximums der Kernzahl nur unerheblich ändert.

Piperin. Schmelzpunkt 129°.

Dieselben Resultate, welche sich bei der Untersuchung des Betols ergaben, wurden im allgemeinen bei der Untersuchung des Piperins wiedergefunden.

Geschmolzen wurde bei 135.° Die Expositionszeit betrug 10 Minuten. Entwickelt wurde bei 100°, bis zur Zählung wurde 4 Minuten gewartet.

Zuerst wurde ein altes Präparat von citronengelber Färbung untersucht. Das Maximum der Kernzahl im Rohre III betrug 40 und lag bei 55°. Nach 8 Schmelzungen trat weiter in keiner Röhre Kernbildung ein. Eine sichtbare Änderung des Inhaltes der Röhren war nicht bemerkbar.

Darauf wurde das Präparat zweimal aus Alkohol umkrystallisiert. Hierdurch wurde die Farbe blasser, die Kernzahl stieg auf 80, und die Temperatur des Maximums fiel auf 40°. Nach 8 Schmelzungen war die Zahl der Kerne bei 40° wiederum stark verkleinert, in demselben Rohr ums Achtfache.

Erst nachdem das Piperin sechsmal aus Alkohol umkrystallisiert und mehrere Stunden bei 110° getrocknet war, wurden nach 20 Schmelzungen wieder fast dieselben Werte der Kernzahl, welche anfangs gefunden wurden, beobachtet.

Die in folgender Tabelle aufgeführten Zählungen wurden in der Reihenfolge, in welcher sie in der Tabelle aufgeführt sind, angestellt. Zum Schluss wurden nochmals die Versuche bei den niedrigeren Temperaturen wiederholt, um sich von der unveränderten Beschaffenheit des Piperins zu überzeugen.

Das Rohr I hatte die Länge von 26 cm, der äussere Durchmesser von 0·11 cm, eine Wandstärke von 0·02 cm und das Volumen 0·25 ccm; das Rohr II die Länge 23 cm, der äussere Durchmesser 0·18 cm, die Wandstärke 0·02 cm und eine Kapazität von 0·50 ccm: das Rohr III die Länge 4·2 cm, der äussere Durchmesser 0·53 cm, die Wandstärke 0·04 cm und die Kapazität 1·20 ccm.

Tabelle 5.

t	Rohr I 0·25 ccm Piperin	Rohr II 0·5 ccm Piperin	Rohr III 1·2 ccm Piperin
0	1	2	21
5	2	3	22
10	2	2	39
15	1	3	40
19	3	4	62
25	9	20	72
30	26	35	120
35	37	52	132
40	42	54	140
45	27	31	130
50	23	25	120
55	13	16	115
60	9	11	82
65	3	4	56
70	1	2	26
75	0	0	3
80	0	0	0
90	0	0	0

Wiederholung.

t	Rohr I 0·25 ccm Piperin	Rohr II 0·5 ccm Piperin	Rohr III 1·2 ccm Piperin
0	1	1	18
20	4	5	58
40	39	50	148
60	6	8	76

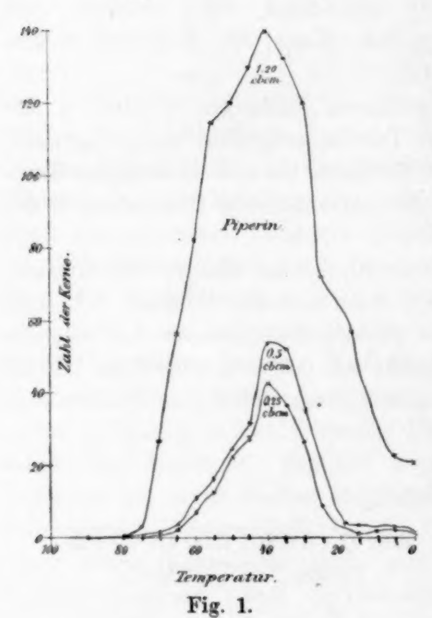


Fig. 1.

Die Lage des Maximums der Kernzahl ist auch hier unabhängig von den Dimensionen der Röhre und der Quantität Piperin. Dasselbe liegt bei 40°. Dagegen ist die Kernzahl hier auch nicht angenähert proportional dem Volumen des Piperins. Auffallend ist es, dass die Kernzahl in der Röhre I von der in der Röhre II so wenig verschieden ist.

Man übersieht die Kernzahlen des Piperins bei verschiedenen Temperaturen leicht auf beistehender Figur 1.

Wie folgende Versuche an einem anderen Piperinpräparate zeigen, ist die Kernzahl der Expositionszeit proportional. Die Versuchsbedingungen sind die des vorhergehenden Versuches. Die Kapazität des Rohres betrug $^1/_8$ ccm.

Tabelle 6.

t^0	Expositionszeit	Zahl der Kerne
35·1	2 Minuten	0
	4	2
	8	3
	12	5
40·2	2	4 6
	4	10
	8	19
	12	23
45·1	2	1
	4	3
	8	5
	12	7

Das Maximum der Kerne liegt also auch hier wieder bei 40°. Die Kernzahl beträgt dagegen hier nur etwa die Hälfte der des vorigen Präparates.

Schliesslich wurde das flüssige Piperin, welches schon bei 20° hart ist, im $^1/_8$ ccm Rohr zuerst 1 Minute lang in ein Bad von 0° getaucht, dann auf die folgenden Expositionstemperaturen t^0 gebracht. Expositionszeit 2 Minuten. Darauf wurde bei 100° entwickelt und nach 5 Minuten mit der Zählung begonnen. Tabelle 7 giebt die Resultate. Die Kernzahl ist sehr viel höher als beim vorhergehenden Versuch, trotzdem dasselbe Präparat zur Untersuchung gelangte. Das Maximum der Kernzahl liegt unverändert bei 40°.

Tabelle 7.

t^0	Zahl der Kerne	
25·2	38	32
30·1	73	62
35·2	102	96
40·1	132	141
45·2	106	111
50·2	92	96
55·3	85	88
60·1	52	43
65·2	27	24
70·2	8	7
75·1	0	1

Einfluss
von löslichen Zusätzen auf die Kernzahl des Betols.

Um zu erfahren, in welcher Weise die Kernzahl und die Temperatur ihres Maximums durch Verunreinigungen beeinflusst wird, wurden bestimmte Mengen verschiedener Stoffe zu dem zweimal umkrystallisierten Betol gefügt und mit demselben zusammen geschmolzen, so dass sich dieselben im geschmolzenen Betol lösten. Mit diesen Schmelzen wurden dann Röhrchen von 0·125 ccm Kapazität und den oben angegebenen Dimensionen gefüllt. Darauf wurden die Röhrchen möglichst vorsichtig, ohne einen Teil des Betols zu bräunen, vor der Stichflamme geschlossen. Geschmolzen wurde durchweg bei 110°, entwickelt bei 70°. Die Expositionszeit betrug bei den Temperaturen t immer 2 Minuten. Die Kerne II erschienen nur nach Zusatz von Salicylsäure.

Die Resultate, welche in folgenden Tabellen wiedergegeben werden, übersieht man am leichtesten auf Fig. 2, Seite 455.

Tabelle 8.

Betol + 0·5% Naphtalin

t	Kerne I	
—10°	1	0
— 7	5	0
— 3	7	0
0	18	0
2	48	42
5	20	22
8	15	10
10	10	8
17	0	0
21	0	0
30	0	0
40	0	0

Kurve 2

Betol + 0·1% Perchloräthan

t	Kerne I	
—18°	1	0
—15	6	4
—10	2	0
— 5	3	4
0	4	5
4	7	6
8	12	13
12	8	10
16	6	5
20	2	3
24	0	0
30	0	0
40	0	0

Kurve 8

Tabelle 9.

Betol + 0·1% Salicylsäure

t	Kerne I		Kerne II	
—10°	0	0	1	0
— 7	0	0	10	0
— 3	0	0	30	0
0	18	0	55	0
2	48	42	20	21
5	20	22	17	18
8	18	15	24	28
10	10	8	20	23
17	0	0	0	0
21	0	0	0	0
30	0	0	0	0
40	0	0	0	0

Kurve 3

Betol + 0·1% Bernsteinsäure

t	Kerne I	
—15°	10	15
—10	20	0
— 5	45	50
0	60	70
4	40	45
8	50	55
12	56	60
16	40	35
20	12	13
24	3	0
28	0	0
30	0	0

Kurve 7

Tabelle 10.

Betol + 0·1% Anissäure

t	Kerne I	
—15°	10	9
—10	12	0
— 5	22	20
0	38	40
4	45	40
8	60	55
12	80	70
16	120	130
20	100	90
24	40	0
28	6	0
32	0	0

Kurve 6

Betol + 5% Benzamid

t	Kerne I	
—10°	0	0
— 8	1	0
— 3	5	6
0	10	14
4	140	130
8	480	500
12	mehr	
16	mehr	
20	800	
24	120	
28	10	8
32	0	1

Kurve 5

Betol mit Zusätzen von 0·2 % Salicin und 5 % Salicin, sowie mit einem Zusatz von 5 % Rohrzucker ergab überhaupt keine Kerne während der Expositionszeit von 2 Min. und 10 Minuten.

Die Zusätze wirken je nach der Natur des zugefügten Stoffes sehr verschieden. Ein Teil derselben drückt die Zahl der Kerne I herab, wie Perchloräthan, und besonders Rohrzucker und Salicin. Ein anderer Teil erhöht dieselben, wie Bernsteinsäure, besonders stark wirken Anissäure und Benzamid. Eine sehr geringe Wirkung auf die Zahl der Kerne übt Naphtalin aus. Salicylsäure drückt die Zahl der Kerne I herab und erhöht die der Kerne II.

Der Einfluss, welchen die Gegenwart auch sehr geringer Mengen anderer Stoffe auf den Übergang einer Flüssigkeit in den festen Zustand ausübt, ist also sehr erheblich. Derselbe erinnert an die grosse Empfindlichkeit der Bläschenbildung in

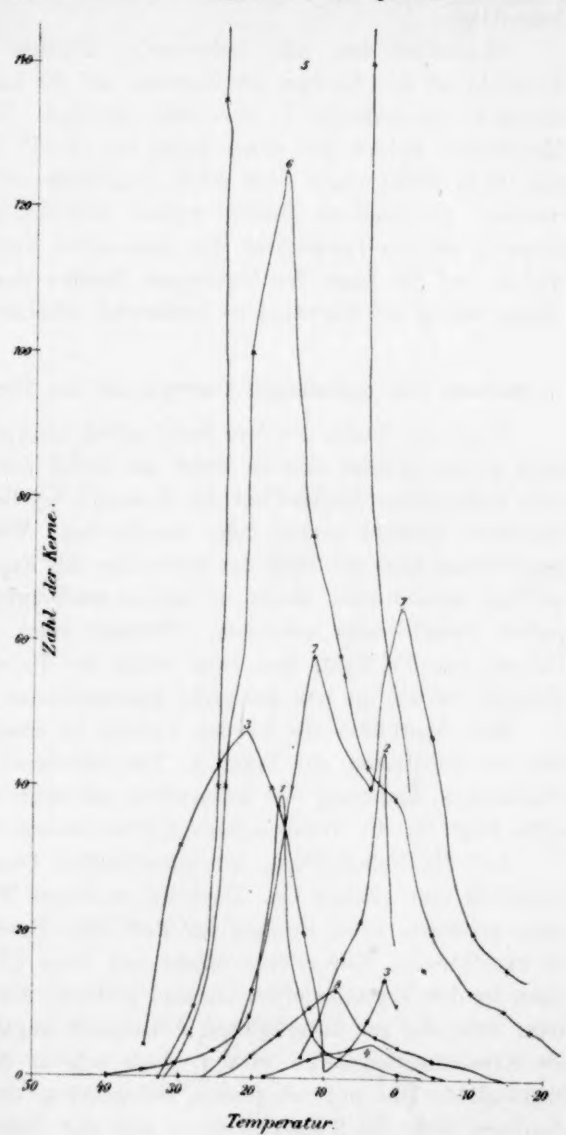


Fig. 2.

1 Betol zweimal umkrystallisiert. 2 Betol + 0.5 % Naphtalin. 3 Betol + 0.1 % Salicylsäure. 4 Betol einmal umkrystallisiert. 5 Betol + 5 % Benzamid. 6 Betol + 0.1 % Anissäure. 7 Betol + 0.1 % Bernsteinsäure. 8 Betol + 0.1 % Perchloräthan.

einem Wasserdampfstrahl. Nach R. v. Helmholtz und Richarz[1]) wird die Färbung desselben durch sehr geringe Mengen anderer Stoffe stark beeinflusst.

Gegenüber dem sehr bedeutenden Einfluss von Zusätzen auf die Kernzahl ist der Einfluss des Zusatzes auf die Lage des Maximums der Kernzahl (Modifikation I) eine sehr geringe. Die Temperatur dieses Maximums, welche für reines Betol bei $+16^0$ liegt, ist durch Zusatz von 0·1% Salicylsäure oder 0.5% Naphtalin auf $+2^0$ herabgedrückt worden. Die anderen Zusätze wirken ebenfalls, aber schwächer erniedrigend, auf die Temperatur der maximalen Kernzahl. Am wenigsten wirken auf die Lage des Maximums Zusätze von Benzamid und Anissäure, welche die Kernzahl so bedeutend erhöhen.

Einfluss von unlöslichen Pulvern auf die Kernzahl des Betols.

Nicht nur Stoffe, die dem Betol gelöst inkorporiert wurden, sondern auch solche, welche sich im Betol gar nicht lösen können, üben einen sehr erheblichen Einfluss auf die Kernzahl des Betols aus. Auch solche unlösliche Zusätze wirken sehr verschieden. Während ein Zusatz von gepulvertem Glas die Zahl der Kerne für die Expositionszeit 2 Minuten auf Null herabdrückt, erhöht ein solcher von Bergkrystall oder Schmirgelpulver dieselbe sehr erheblich. Weniger stark wirkt ein Zusatz des Pulvers von Feldspat, und zwar wirkt das Pulver des geschmolzenen glasigen stärker als das des nicht geschmolzenen krystallisierten.

Man überblickt die in der Tabelle 11 zusammengestellten Resultate am leichtesten auf Figur 3. Das Maximum wird trotz der sehr erheblichen Änderung der Kernzahlen nur sehr wenig beeinflusst, dasselbe liegt für die verschiedenen Kurven zwischen 16^0 und 8^0.

Auf die Nebelbildung im unterkühlten Dampfe wirkt Staub bekanntlich sehr günstig ein. Doch ist es meines Wissens in diesem Falle nicht gelungen, einen Einfluss der stofflichen Beschaffenheit des Staubes zu konstatieren. Ein solcher macht sich beim Übergang aus dem flüssigen in den krystallisierten Zustand geltend. Man könnte der Meinung sein, dass die zur unterkühlten Flüssigkeit zugefügten Pulverkörnchen als Krystallisationskerne wirken, doch scheint diese Vermutung nicht begründet. Die mikroskopische Betrachtung ergab, dass die Kerne durchaus nicht die Pulverkörnchen während ihrer Bildung bevorzugen, sondern die Kernbildung hauptsächlich zwischen denselben vor sich ging.

[1]) Wied. Ann. **40**, 161 (1890).

Zu dem zweimal aus Alkohol umkrystallisierten Betol wurden folgende Stoffe in der Form von feinen Pulvern, in der Masse von 0·5% der Betolmenge gefügt. Mit diesen Gemengen wurden Röhren von den früheren Dimensionen (S. 446) gefüllt. Geschmolzen wurde bei 110°, entwickelt bei 70°. Die Expositionszeit betrug immer 2 Min. Es folgt zuerst eine Versuchsreihe mit Betol, welches keinen Zusatz enthielt. Das Resultat dieses Versuchs stimmte mit dem des früheren, Tabelle 3, überein. Solche Kontrollversuche wurden mehrmals wiederholt, sowohl mit Röhren, die vor einigen Tagen gefüllt waren, als auch mit solchen frischer Füllung. Die Resultate dieser Kontrollversuche sind nicht aufgeführt worden. Dieselben stimmten mit denen der angeführten Versuche ganz befriedigend.

Bei all den folgenden Versuchen trat ausschliesslich die Modifikation I auf.

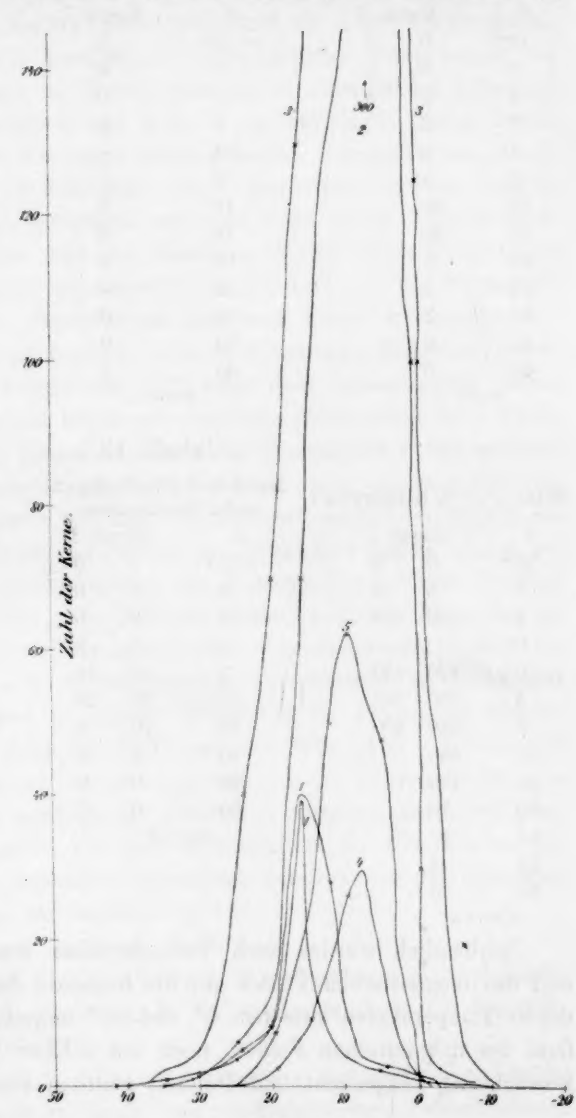


Fig. 3 (S. 458).

1 und 1 Betol zweimal umkrystallisiert. 2 Betol + 0.5% Schmirgel. 3 Betol + 0.5% Bergkrystall. 4 Betol + 0.5% Feldspat. 5 Betol + 0.5% Feldspat (geschmolzen).

Tabelle 11.

Betol ohne Zusatz t	Kerne	I	Betol + 0·5% Glaspulver t	Kerne	Betol + 0·5% Schmirge t	Kerne	I
— 10°	0	0	— 10°	0	— 10°	0	0
— 6	0	0	— 6	0	— 6	1	1
— 2	1	3	— 2	0	— 2	4	2
0	2		0	0	0	30	
4	3		4	0	0·5	100	105
8	4		8	0	4	160	175
12	28		12	0	8	300	330
16	40		16	0	12	300	
20	8		20	0	16	70	
24	5		24	0	20	13	
30	1		30	0	24	6	
35	0		35	0	30	1	
40	0		40	0	35	0	
Kurve 1			Kurve 1		Kurve 2		

Tabelle 12.

Betol + 0·5% Bergkrystall t	Kerne	I	Betol + 0·5% Feldspat nicht geschmolzen t	Kerne	I	Betol + 0·5% Feldspat geschmolzen t	Kerne	I
— 10°	0	0	— 10°	0	0	— 10°	0	0
— 6	5	8	— 6	0	0	— 6	0	0
— 2	130	120	— 3	0	0	— 3·5	0	0
0	110		0	1	2	0	2	2
0·5	120	130	5	14	18	5	50	45
4	190	200	10	28	25	10	60	65
8	350	400	15	10	8	15	28	22
12	380		20	2	3	20	7	8
16	130		25	0	0	25	2	1
20	70		30	0	0	30	0	0
24	40		Kurve 4			Kurve 5		
31	4							
35	0							
Kurve 3								

Schliesslich wurden noch Versuche über den Einfluss des Lichtes und des magnetischen Feldes auf die Kernzahl des Betols bei verschiedenen Temperaturen zwischen 0° und 30° angestellt. Weder ein Einfluss des magnetischen Feldes, noch ein solcher verschieden intensiver Beleuchtung (Tageslicht und Dunkel) konnten konstatiert werden.

Die Maxima der Kernzahlen anderer Stoffe.

Ausser Betol und Piperin wurden noch einige andere Stoffe etwas genauer auf ihre Kernzahlen hin untersucht. Diese Stoffe wurden nicht

weiter gereinigt, sondern als käufliche Präparate direkt untersucht. Zu diesem Zweck wurden sie im Probierglase vorsichtig über der Spiritusflamme geschmolzen. In die Schmelze wurde dann ein frisch ausgezogenes, an beiden Enden offenes Kapillarrohr vom äusseren Durchmesser 0·5 bis 1 mm und der Länge ca. 20 cm, getaucht, so dass in das Röhrchen ein Säulchen der Flüssigkeit von 4 bis 5 cm aufstieg. Dieses wurde dann durch vorsichtiges Ansaugen etwas gehoben. Hierauf wurde durch vorsichtiges Anwärmen des Rohrendes die an demselben haftende Flüssigkeit zu kälteren Stellen getrieben und das Ende durch Verschmelzen geschlossen. Darauf liess man das Röhrchen mittels einer Stichflamme über der Flüssigkeitssäule zusammenfallen, so dass nun die Flüssigkeit vollständig nach aussen abgeschlossen war, und Kerne in dasselbe von aussen her nicht gelangen konnten. Das so präparierte Röhrchen wurde in ein Bad von der Temperatur 10° über dem Schmelzpunkt seines Inhaltes getaucht, nachdem letzterer vollständig geschmolzen war, wurde das Röhrchen möglichst schnell in Bäder der Temperatur t^0 übergeführt.

Diese Art der Beobachtung lässt nicht nur eine bequeme Zählung, bezw. Schätzung der Kerne und ihrer Krystallisationsgeschwindigkeit zu, sondern gestattet auch, die Viskosität der Flüssigkeit bis zu einem gewissen Grade zu beurteilen. Solange die Flüssigkeit noch eine Viskosität von der Ordnung der gewöhnlichen besitzt, sind die Menisken an den Enden des Röhrchens wie gewöhnlich Kugelschalen. Wächst die Zähigkeit, so bilden sich trichterförmige Vertiefungen an Stelle der Menisken. Je tiefer und je spitzer letztere in die Flüssigkeit hineinziehen, umso grösser wird die Viskosität der Flüssigkeit. Schliesslich platzt die glasartige Masse von den Glaswänden des Röhrchens ab, wonach Interferenzfarben erscheinen. Manchmal zerplatzt auch der glasähnliche Zylinder an einer oder mehreren Stellen, die sich hierbei bildenden Sprünge haben denselben Charakter, der uns von den Sprüngen im gewöhnlichen Glase her bekannt ist.

Die etwas näher untersuchten Stoffe sind:

1. Allylthioharnstoff, 2. Chinasäure, 3. Chloralurethan, 4. Cinchonidin, 5. Dulcit, 6. Mannit, 7. Narkotin, 8. Rechtskampfersäure, 9. Resorcin, 10. Santonin, 11. Vanillin.

Es stellte sich heraus, dass mit Ausnahme des Narkotins, Dulcits und Mannits alle anderen Stoffe in mindestens zwei verschiedenen Formen auftreten. Für jede derselben findet man ausser dem Schmelzpunkt des ursprünglichen Präparats, nach den Angaben des Beilsteinschen Handbuchs, noch die Schmelzpunkte der verschiedenen Kernarten. Letztere sind mit Ziffern in der Reihenfolge ihrer Schmelzpunkte be-

zeichnet. 1 bezieht sich auf die Kernart höchsten Schmelzpunktes. Ferner findet man noch Angaben über die Krystallisationsgeschwindigkeit, dieselben stellen nur rohe Schätzungen dar. Ebenso können die Angaben über die Kernzahl, wenn dieselbe 20 übersteigt, nur die Bedeutung von Schätzungen in Anspruch nehmen.

Die folgenden Versuche hatten hauptsächlich den Zweck, über das Verhältnis der konstanten maximalen K. G. zweier polymorphen Modifikationen und über die Lage der Maxima ihrer Kernzahlen zu orientieren.

Unseren bisherigen Erfahrungen gemäss ist die Modifikation mit höherem Schmelzpunkt die stabilere, in diese wandelt sich die Modifikation mit niederem Schmelzpunkt unterhalb des letzteren bei Berührung um. Man bemerkt, dass häufig die K. G. der stabileren Form 1. grösser ist als die der weniger stabilen, so beim Santonin, Resorcin, bei der Rechtskampfersäure und dem Cinchonin. Dagegen tritt der umgekehrte Fall beim Cinchonin, bei der Bildung von 2 und 3, und auch beim Allylthioharnstoff ein. Im letzteren Falle mögen übrigens nicht die beiden maximalen konstanten K. G. zur Schätzung gelangt sein.

Besondere Aufmerksamkeit verdient die Lage des Maximums der Kernzahl verschiedener Modifikationen. Man bemerkt, dass in der Mehrzahl der Fälle das Maximum der stabileren Modifikation bei Temperaturen unterhalb der des Maximums der wenigen stabilen Kerne liegt. Doch gilt diese Regel nicht ausnahmslos. Bei der Rechtskampfersäure findet man z. B. die umgekehrte Lage. Auch beim Phosphor liegt das Maximum der Kernzahl der roten Modifikation höher als das der weniger stabilen gelben. Auf 200° erhitzter flüssiger Phosphor wandelt sich nach Hittorf[1]) in roten nicht um. Bei 260° ist die Umwandlung sehr langsam, dieselbe wird dann bei höheren Temperaturen schneller, da hier offenbar die Kernzahl und die K. G. schnell wächst. Hittorf erwärmte das eine Ende eines mit gelbem Phosphor beschickten Rohres auf 255°, das andere leere Ende des Rohres auf 358° und erwartete, da die Dampfspannung des gelben Phosphors bei 255° die des roten Phosphors bei 358° übertrifft, dass sich im heisseren Rohrende roter Phosphor niederschlagen würde. Das erwartete Resultat trat aber nicht ein, offenbar weil das spontane Krystallisationsvermögen des roten Phosphors aus der Gasphase bei 358° noch zu gering ist. Sollte solch ein Versuch gelingen, so müsste man die Temperatur beider Rohrenden noch steigern, um ins Gebiet höherer Kernzahlen zu gelangen.

Man wird im folgenden bemerken, dass sehr häufig in einer überkalteten Flüssigkeit bei derselben Temperatur zwei und sogar drei ver-

[1]) Pogg. Ann. **126**, 193—228 (1865).

schiedene polymorphe Modifikationen gleichzeitig auftreten. Eine Regel, welche uns den Übergang eines weniger stabilen Systems in andere höherer Stabilität zu bestimmen gestattet, kann man also auf Grundlage unserer bisherigen Erfahrung nicht aufstellen. Sucht man sich das, was eine solche Regel zu leisten hätte, durch ein Modell zu vergegenwärtigen, so wird man wohl auch a priori die Möglichkeit des Bestehens einer solchen Regel in Zweifel ziehen.

Ruht ein doppelarmiger Hebel auf einer grobfacettierten Schneide, eine verdorbene Wage, so kann solch ein System verschiedene Gleichgewichtslagen verschiedener Stabilität annehmen. In welcher derselben es beim Schwingen stehen bleiben wird, hängt nicht nur von der lebendigen Kraft des Systems, sondern auch von der dem System eigentümlichen Reihenfolge der Facetten verschiedener Breite ab.

Allylthioharnstoff.

Es entstehen drei Arten verschiedener Krystalle:

1. sehr durchsichtige säulenförmige Krystalle. Schmelzp. etwas über 74°
2. durchsichtige Kugeln. „ 73—74°
3. undurchsichtige milchweisse Kugeln. „ bei 70°

Bei 0° ist die Krystallisationsgeschwindigkeit der Kerne 3 am grössten, und am geringsten die der Kerne 1. Bei 0° werden die Kerne 3 nach einigen Sekunden sichtbar, die einzelnen Krystalle 1 waren im Laufe einer Minute noch nicht sichtbar.

Die Röhren waren in diesem Falle die erwähnten $^1/_8$ ccm Röhren. Rohr 1 war mit zweimal aus Wasser umkrystallisiertem Allylthioharnstoff, getrocknet über H_2SO_4, gefüllt. Rohr 2 mit käuflichem Allylthioharnstoff gefüllt. Expositionszeit 1 Minute, entwickelt bei 60°, geschmolzen bei 80°.

Rohr 1.			Rohr 2.		
t	Kerne 3	Säulen 1	*t*	Kugeln 2	Säulen 1
40°	0	0	40°	1	—
15	1	0	15	5	—
0	5	15	0	—	100
—20	0	40	—20	—	200

Das Maximum der Kernzahl der dritten Modifikation liegt bei 0°, dasjenige der zweiten scheint bei + 15 zu liegen, und das der ersten liegt unter — 20°.

Chinasäure. Schmelzpunkt 161°.

Zwei Arten von Kernen:

1. Klare Säulen, welche bei 0° und — 15° in grosser Menge entstehen und beim Entwickeln bei 140° sichtbar werden. Schmelzpunkt 157 bis 158°.
2. Durchscheinende Kugeln, deren K. G. bei 100° so gering war, dass während der Expositionszeit von 5 Minuten die Kerne nicht sichtbar wurden. Schmelzpunkt 153°.

Geschmolzen bei 170°, exponiert 1 Minute, entwickelt bei 140°.

Rohr 1. Äusserer Durchmesser 2 mm, Länge 10 cm		Rohr 2. Äusserer Durchmesser 0·7 mm, Länge 5 cm	
t	Kerne 2	*t*	Kerne 2
130	0		
120	0		
90	20	86	13
80	50	71	100
74	70	61	200
60	110	51	200
50	120	40	200
40	80	30	100
21	50	15	13

Merkwürdigerweise ist die Zahl der Kerne im kleineren Rohr viel grösser als im grösseren.

Das Maximum der Kernzahl der weniger stabilen Modifikation 2 liegt bei 50°, bei 20° beginnen die stabileren Kerne 1 aufzutreten. Das Maximum ihrer Kernzahl liegt unter — 15°.

Chloralurethan. Schmelzpunkt 102°.

Zwei Kernarten:

1. Einzelne kleine Säulen, nur selten untereinander verwachsen. Schmelzpunkt 102°.
2. Trübe Kugeln, deren K. G. bei 70° 3 mm pro Minute beträgt. Bei 80° zerfallen dieselben teils in schlecht ausgebildete Säulchen, Schmelzpunkt 102°, teils in Flüssigkeit.

Die Kerne 2 entstehen zwischen 70° und 20°. Bei 30° ist die Anzahl der Kerne 1 und 2 fast gleich. Auch unterhalb 30° entstehen noch Kerne 2, doch tritt, je tiefer die Expositionstemperatur, umsomehr ihre Anzahl zurück.

Zuerst wurde zwischen 80° und 30° die Gesamtzahl der Kerne geschätzt, welche während der Expositionszeit von 0·5 Min. sichtbar wird. Unterhalb 30° wird die K. G. so gering, dass Kerne erst nach 1 Min. sichtbar werden; ihre Zahl ist dann sehr erheblich. Deshalb wurde unter 30° bei 92° entwickelt. Bei — 15° wurde verschieden lange Zeit

exponiert, um zu erfahren, ob sich die hier auftretenden Kerne bei dieser Expositionstemperatur bilden, oder ob dieselben während der Abkühlung und Erwärmung entstehen. Man ersieht, dass die Zahl der Kerne von der Expositionszeit unabhängig ist, dass sich also bei — 15° keine Kerne mehr bilden.

Die Anzahl der Kerne in folgender Tabelle ist der Übersichtlichkeit wegen auf $^1/_4$ Min. reduziert.

t		Rohr 1. Äuss. Durchm. 0·6 mm, Länge 5 cm			Rohr 2. Äuss. Durchm. 0·4 mm, Länge 4 cm	
78°		0		Gesamtzahl	0	
70		1		der Kerne	0	
61		5			4	
50		20			17	
40		35			25	
15		100	0	fast ausschliesslich	50	0
0		40	50	Kerne I	30	30
— 15	$^1/_4$ Min.	16	16		10	12
— 15	$^1/_2$ „	16			9	10
— 15	1 „	17	18		10	11

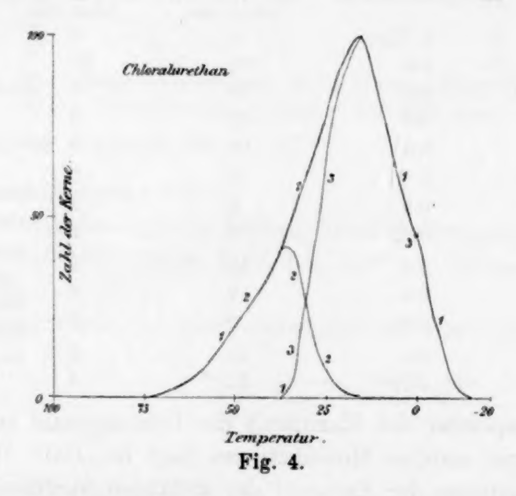


Fig. 4.

Cinchonidin. Schmelzpunkt 210°.

Es wurden zwei Versuchsreihen ausgeführt; die eine mit der Schmelze, welche sofort ins Röhrchen (0·6 mm äuss. Durchm., 6 cm Länge) gefüllt war, und die andere mit einer Schmelze, die sich ungefähr 15 Minuten im offenen Probierglase bei 220° befunden und sich durch Oxydation gebräunt hatte. Im ersten Fall treten nur Kerne, bestehend aus groben, radial geordneten Säulen, auf. Ihre K. G. war recht bedeutend;

siehe folgende Tabelle. Vor der Kernzählung wurde nicht entwickelt. Das Maximum der Kernzahl dieser Modifikation liegt bei 100°.

Zwischen 170° und 120° in 1 Min.	0 Kern		Krystallisationsgeschwindigkeit		
„ 125 „ „	1 „				
„ 120 „ „	4 „		135°	30 mm pro Min.	
„ 106 „ „	12 „		125	5 „	
„ 94 „	nach 5 Min. wurden 18 Kernchen sichtbar		118	2 „	
„ 80 „	nach 15 Min. wurden 15 Pünktchen sichtbar		107	0·5 „	
			105	0·3 „	

In der zweiten Füllung traten die oben gezählten Kerne überhaupt nicht auf, dafür aber Kerne, welche bei 198° schmolzen, und deren K.G. bei 170° nur 5 mm pro Minute betrug, und andere, welche bei 185° schmolzen, und deren K.G. bei 170° 10 mm pro Minute betrug. Es konnte, weil sich diese beiden Arten kugelförmiger Kerne dem Aussehen nach wenig voneinander unterschieden, nur die Gesamtzahl der Kerne gezählt werden.

Geschmolzen bei 220°, entwickelt bei 170°.

t	Expositionszeit	Rohr 1. Äuss. Durchm. 0.8 mm, Länge 6 cm	Rohr 2. Äuss. Durchm. 0.3 mm, Länge 3 cm	
130°	1 Min.	1	0	
100	0·5	60	20	
70	0·5	70	8	sehr zähflüssig
50	0·5	60	6	
35	0·5	60	5	glasig, platzte v. d. Wand ab
15	1	6	2	diese Kerne haben sich also nicht bei der Expositionstemperatur, sondern während der Erwärmung und Abkühlung gebildet.
15	0·5	5	2	
15	0·25	8	2	
0	1	10	2	
0	0·5	7	2	
0	0·25	8	2	
15	0·5	10	3	
15	0·25	11	4	

Die Temperatur des Maximums der Gesamtanzahl von Kernen der beiden weniger stabilen Modifikationen liegt bei 100°. Bei 100° liegt auch das Maximum der Kernzahl der stabilsten Modifikation.

Dulcit. Schmelzpunkt 188°.

Es wurde nur eine Art von Kernen, bestehend aus groben, radial geordneten Säulen, Schmelzpunkt 188°, bemerkt. K.G. 15 mm pro Min. bei 140—125°.

Geschmolzen wurde bei 195°. Da die K.G. auch bei 90° noch erheblich war, brauchte nicht entwickelt zu werden.

t	Expositionszeit	Rohr. Äuss. Durchm. 0·5 mm, Länge 5 cm
168°	1 Min.	0
155	1	1
140	0·5	1
125	0·5	2
92	0·25	sehr viele Kerne
15, 0	klares Glas, welches nach 15 Stunden nicht entglast. Beim Erwärmen auf 170° ist die Entglasung sofort beendet.	

Maximum der Kernzahl bei ungefähr 80°.

Mannit. Schmelzpunkt 166°.

Es wurde nur eine Art von Kernen, Schmelzpunkt 166°, K. G. bei 130° ca. 80 mm pro Minute bemerkt.

Geschmolzen wurde bei 174°, da die K. G. bei 50° nicht unerheblich ist, so brauchte nicht entwickelt zu werden.

t	Expositionszeit	Rohr. Äuss. Durchm. 0·5 mm, Länge 5 cm
130°	1 Min.	0
116	1	0
100	0·2	20
82	0·2	30
58	0·2	60
15, 0	klares Glas, welches in 12 Stunden nicht entglaste. Krystallisiert beim Erwärmen auf 130° sofort vollständig.	

Maximum der Kernzahl bei ca. 40°.

Narkotin. Schmelzpunkt 175°.

Es wurde nur eine Art von Kernen, ziemlich durchsichtige Kugeln, vom Schmelzpunkt 175°, deren K. G. bei 120° ca. 0·5 mm pro Minute betrug, bemerkt.

Geschmolzen wurde bei 185°, entwickelt bei 160°, Expositionszeit 1 Minute.

t	Rohr 1. Äuss. Durchm. 1 mm, Länge 4 cm	Rohr 2. Äuss. Durchm. 0.5 mm, Länge 4 cm	
163°	0	0	
155	3	1	
140	4	2	
120	1	1	
100	0	0	
80	0	0	
60	0	0	sehr zähflüssig (tiefe Trichter)
15	0	0	glasig, sprang vom Rohr ab
0	0	0	
—15	0	0	

Maximum der Kernzahl bei 140°.

Rechtskampfersäure.

2 Modifikationen vom Schmelzpunkt 187° und 178° bekannt. Ausser diesen wurden noch folgende gefunden:

1. Längliche Plättchen zu Sternen vereinigt, welche sich selten zwischen 130° und 120° bilden, Schmelzpunkt 170—172°, K. G. 1—2 mm pro Minute.
2. Durchscheinende Kugeln, die unterhalb 110° in grösserer Menge auftreten, K. G. bei 110° 0·5 mm pro Minute, Schmelzpunkt 158—160°.
3. Dem Aussehen nach von 2 nicht zu unterscheiden, Schmelzpunkt 152—154°.
4. Undurchsichtige Kerne, welche sich nur in den Krystallen 2 und 3 unterhalb 114° bilden. Diese Kerne besitzen eine Bildungsgeschwindigkeit von ca. 0·5 mm. Beim Erwärmen wurden diese undurchsichtigen Kerne bei 120° wieder durchsichtiger. Umwandlungspunkt von 2 und 3 in 4 liegt zwischen 115° und 120°.

Geschmolzen wurde bei 190°. Es wurde nicht entwickelt, sondern bei der Expositionstemperatur gezählt.

Zwischen 180° und 130°	während je 1 Min.	kein Kern.
122	„	3 Kerne, alle 1.
115	„	5 Kerne, 1 Kern 1, 4 Kerne 2.
113	„	8 Kerne, Kerne 2 und 3.
110	0·25 Min. sehr viele Kerne 2 und 3. Nach 0·5 Min. alles krystallisiert. Nach weiteren 0·5 Min. 8 undurchsichtige Kerne 4.	
90	in 10 Sek. alles vollständig krystallisiert in Modifikation 2 und 3, nach weiteren 15 Sek. 30 undurchsichtige Kerne 4.	
80	in 10 Sek. alles trübe, nach weiteren 15 Sek. noch trüber	
70	ebenso wie bei 80°.	
60	die Nachtrübung tritt noch schneller ein.	
40	zum Teil glasig, zum Teil krystallisiert.	
20	} längere Zeit ganz klar, krystallisiert beim Erwärmen auf 115° fast momentan.	
0		

Das Maximum der Kernzahl der Modifikation 1 liegt bei 120°, dasjenige der Gesamtanzahl der Kerne 2 und 3 zwischen 80° und 60°.

Resorcin. Schmelzpunkt 110°.

Es wurden drei Arten von Kernen bemerkt.

1. Kerne grobstrahligen Gefüges, welche eine sehr bedeutende K. G. besitzen. Schmelzpunkt 110°.
2. Weisse, undurchsichtige Kugeln, deren K. G. viel geringer ist, dieselben treten beim Entwickeln bei 94° nicht auf, wohl aber beim Entwickeln bei + 15° nach Exposition bei 15° und 0°.

3. Es trat einmal nach Exposition bei 17°, beim Entwickeln bei 94° ein klarer Krystall an der Grenze eines Kernes 1 und der Flüssigkeit auf, welcher dem Kerne 1 im Weiterwachsen hinderte und selbst viel langsamer wuchs als Kern 1.

Die Gesamtanzahl der Kerne war nach dem Schmelzen bei 120° und Entwickeln bei 94° folgende.

t	Expositionszeit	Rohr 1. Äuss. Durchm. 2 mm, Länge 8 cm	Rohr 2. Äuss. Durchm. 2 mm, Länge 4 cm
50°	1 Min.	0	0
40	1	0	0
32	1	0	0
17	0·25	1	0
0	0·1	13	9
—15	1	30	15
—15	0·25	25	18
—15	0·1	30	14

Ob sich die soeben aufgeführten Kernzahlen auf Kerne 1 beziehen, ist fraglich. Es wäre auch möglich, dass sich die Kerne 2 während der Entwicklung in die Kerne 1 verwandeln.

Das Maximum der Gesamtzahl liegt zwischen 0° und —15°, da bei dieser Temperatur die Kernzahl unabhängig von der Expositionszeit ist.

Santonin. Schmelztemperatur 169—170°.

Zwei Arten von Kernen:

1. Weisse, undurchsichtige Kugeln, Schmelzpunkt bei 170°, K. G. 100 mm pro Minute bei 94°.
2. Klare Nadeln, sternförmig gruppiert, Schmelzpunkt bei 120°, K. G. 10 mm pro Minute bei 94°.

Geschmolzen bei 180°, exponiert 2 Min., entwickelt bei 94°.

Rohr. Äuss. Durchm. 3 mm, Länge 7 cm

t	Kerne 1	Kerne 2	
135°	0	0	
120	0	0	
90	0	0	
60	0	0	
49	0	1	sehr zähflüssig
46	1	1	
39	1	0	
33	1	0	
28	0	1	harte Glas, springt von den Wänden d. Rohres ab, indem sich Risse im Glase bilden
15	0	0	
0	0	0	
—15	0	0	

Maximum der Kerne 2 bei 50°. Maximum der Kerne 1 bei 40°.

Vanillin. Schmelzpunkt 81°.

Es wurden folgende Arten von Kernen bemerkt:

1. Bei —15° entstehen nach dem Entwickeln bei 70° Säulen, welche häufig zu Rosetten vereinigt sind.
2. Bei 0° hauptsächlich durchscheinende Kugeln strahlenförmiger Struktur.
3. Bei 15° hauptsächlich trübere Kugeln, derselben Struktur.
4. Unterkühlt man die Schmelze auf folgende Temperaturen, so erscheint im Laufe 1 Minute folgende Anzahl von milchweissen Kernen.

25°	1 Min.	30	10
20	„	40	20
17	„	20	10
10	fast nur die Kerne 2 in grosser Anzahl		

Entwickelt man bei 78°, so erscheinen nach Exposition bei Temperaturen zwischen 40° und —15° nur durchsichtige Säulchen, entwickelt man unter 76°, so treten auch die Kugeln 2 und 3 auf. Auf dem Deckgläschen geschmolzen, sieht man bei gewöhnlicher Temperatur 2 Arten Krystalle auftreten, 1 und 2. Treffen 2 auf 1, so werden die kleinen Säulen 1 viel trüber als die Kerne 2. Bei 70° verändern die Kerne 3 ihre Struktur, sie werden grobstrahliger.

Geschmolzen bei 95°, entwickelt bei 70°.

t	Expositionszeit	Rohr 1. Äusserer Durchm. 1 mm, Länge 3 cm	Rohr 2. Durchm. 0·5 mm, Länge 5 cm	
—15	1 Min.	50	40	hauptsächlich durchsicht. Säulen 1.
	0·5	30	10	
	0·25	22	5	
0	1 Min.	100	100	hauptsächlich Kerne 2.
	0·5	100	30	
	0·25	100	15	
15	1 Min.	80	20	hauptsächlich Kerne 3.
	0·5	50	12	
	0·25	40	8	
40	1 Min.	0	0	

Im Temperaturintervall von 15 bis ca. —20° liegen die Maxima der Kernzahlen von vier verschiedenen Modifikationen. Die Gesamtzahl der Kerne hat ein Maximum bei 0°.

Abkühlungsversuche mit ca. 140 Stoffen.

Ausser den vorigen etwas genauer untersuchten Stoffen wurden noch ca. 140 weitere Stoffe oberflächlich nach demselben, oben S. 459 beschriebenen Verfahren untersucht. Die Röhrchen, welche zu diesen

Versuchen dienten, hatten einen äusseren Durchmesser von 0·5—1 mm, eine Wandstärke von höchstens 0·1 mm. Die Länge der Flüssigkeitssäule in ihnen betrug 3—5 cm. Man findet die Resultate dieser Untersuchung in folgender alphabetischer Zusammenstellung neben dem Namen des Stoffes in Form kurzer Bemerkungen (siehe S. 472). Nach dem Namen des Stoffes folgt der Schmelzpunkt desselben, entlehnt dem Handbuche von Beilstein. Darauf folgt eine der römischen Zahlen I, II, III und IV, mit diesen ist versucht worden, die Fähigkeit der betreffenden Schmelze, sich unterkühlen zu lassen, zu kennzeichnen. Falls ein Stoff beim Herausziehen des mit ihm beschickten Röhrchens aus dem Schmelzbade (gewöhnlich Glycerinbad), dessen Temperatur die des Schmelzpunktes um ca. 10° übertraf, sofort während der Überführung in das Expositionsbad krystallisierte, so ist einem solchen Stoffe die Nummer I erteilt worden. Liess sich die Schmelze dagegen mindestens einige Sekunden um 10—20° unterkühlen, ohne dass in derselben Kerne auftraten, so erhielt dieselbe die Nummer II. Vertrug die Schmelze noch grössere Unterkühlungen, mindestens eine Minute lang, so wurde sie zur III. Gruppe gerechnet. Diejenigen Stoffe, welche durch das Gebiet ihrer maximalen Kernzahl ins Gebiet kleiner Kernzahlen mit kleiner Krystallisationsgeschwindigkeit schnell genug geführt werden konnten, ohne dass eine dem unbewaffneten Auge bemerkliche Krystallisation vor sich gegangen wäre, solche Stoffe, die man also nach der schnellen Abkühlung als Gläser erhielt, wurden durch die Nummer IV kenntlich gemacht. Wegen nicht genügend zahlreicher Abkühlungsversuche in der Nähe des Schmelzpunktes konnten vielleicht manchmal die Censuren II und III nicht ganz richtig gestellt werden.

Von 153 Stoffen liessen sich nur 22 Stoffe, 14%, nicht unterkühlen, 54 oder 35% erhielten die Nummer II und 19 die Nummer III. 59 oder über 1/3 aller untersuchten Stoffe konnten nach schneller Unterkühlung als Gläser, sogenannte amorphe Stoffe erhalten werden. Berücksichtigt man, dass die hier angewandte Art der Abkühlung noch längst nicht die möglichst schnelle ist, so wird man wohl auf Grund der obigen Statistik die Möglichkeit, **alle Stoffe in Gläser** überzuführen, zugeben.

Die Zahl der Kerne scheint 100 pro 1 cmm in 10 Sek. nicht zu überschreiten. Führt man daher einen zu Staub verteilten Strahl der über ihren Schmelzpunkt erhitzten Schmelze mit einem Strahl pulverisierter flüssiger Luft zusammen, so dürften bei diesem viel energischer wirkenden Abkühlungsverfahren wohl nur wenige Stoffe krystallisieren. Dass es bei schnellerer Abkühlung noch gelingt, Schmelzen, welche in den Röhrchen der gewöhnlich angewandten Dimensionen auch bei —20°

noch krystallisieren, als Gläser zu erhalten, davon habe ich mich durch einige besondere Versuche überzeugt. Siehe Brenzweinsäure, Cumarin und Succinimid.

Sucht man sich von dem Einfluss der Natur des Stoffes auf sein Unterkühlungsvermögen Rechenschaft zu geben, so bemerkt man, dass hier nur beschränkte Regeln, jede mit einigen Ausnahmen, aufzustellen sind. Die Kohlenwasserstoffe lassen sich wenig oder gar nicht unterkühlen, so Acenaphten I, Anthracen I, Durol I, Pentamethylbenzol I, Diphenyl II, Hexamethylbenzol II, Phenanthren II und Reten II, dagegen lässt sich Stilben um mindestens 30° unterkühlt über eine Minute lang ohne Kern halten, und Triphenylmethan, dessen K. G. gering ist, kann man sogar glasig erhalten. Den Kohlenwasserstoffen reihen sich in Hinsicht ihres Krystallisationsbestrebens ihre Halogene und Nitroderivate an, so Brompseudocumol I, Dibrombenzol I, Bromnitrobenzol *o m p* II, Bromtoluol II, Dinitrobenzol II und Nitrotoluol II. Die Säuren und Alkohole, welche ausser Alkylgruppen nur je eine Karboxyl-, resp. Hydroxylgruppe enthalten, lassen sich nur wenig unterkühlen. Dasselbe gilt von den Halogenderivaten derselben. Dagegen lassen sich mehrwertige Alkohole, zuweilen auch Oxysäuren: Mandelsäure, Eugetinsäure, Äpfelsäure u. s. w. leicht unterkühlen. Dikarbonsäuren ohne Hydroxyl- und Karboxylgruppen lassen sich wenig unterkühlen. Dagegen leicht die beiden Trikarbonsäuren Akonit- und Trikarballylsäure. Verbindungen gemischten Charakters: Aldehydalkohole, Ketonsäuren u. s. w., gehören häufig zur vierten Gruppe. Verbindungen, welche eine esterartige Bindung enthalten, Chloralurethan, citronensaurer Methylester, Coniferin, Salicin, Hippursäure, Cumarin, können als Gläser erhalten werden. Eine Ausnahme bilden die Ester der Karbaminsäure, Die Alkaloide und Glykoside geben Schmelzen, deren Kernzahl und K. G. gering ist. Noch geringer sind die beiden Faktoren bei den Eiweissstoffen und ihren Verwandten.

Von den isomeren Diderivaten des Benzols lassen sich die Paraverbindungen am wenigsten unterkühlen, leichter die Ortho- und am leichtesten die Metaverbindungen.

	p	*o*	*m*
Amidobenzoësäuren	II	III	IV
Nitrobenzoësäuren	I	II	IV
Toluylsäuren	I	II	III

Von den anorganischen Salzen wurden nur wenige untersucht. Die meisten derselben haben ja einen so hohen Schmelzpunkt, dass sie in Glasröhrchen ohne Zerstörung letzterer nicht geschmolzen werden können. Nach dem oben angewandten Verfahren wurden untersucht Thalliumnitrat, Natriumacetat, Jodkalium, Silbernitrat, Chlorkalium und

Thalliumsulfat. Die Schmelzen dieser Salze krystallisierten beim Eintauchen der mit ihnen gefüllten Röhrchen in kaltes Wasser sofort.

Unter den Elementen nicht metallischer Natur sind Schwefel, Selen, Tellur, Bor, Arsen, Silicium und Kohlenstoff krystallisiert und amorph bekannt. Beim Schwefel hängt die Kernzahl von der Schmelztemperatur ab, dieselbe nimmt mit steigender Schmelztemperatur ab. Bei 120° im Röhrchen geschmolzener krystallisierte beim schnellen Abkühlen auf 0° nur zum Teil, bei 150° geschmolzener, blieb dagegen beim Abkühlen auf 0° vollständig klar.

Von einer Gruppe anorganischer Salze ist es allgemein bekannt, dass sie leicht bei mässig schnellem Abkühlen als Gläser erhalten werden können. Es sind die Doppelsalze der Kieselsäure, Adular, Sanidin, Orthoklas, Oligoklas, Augit, Hornblende, Olivin, Beryll, Spodumen u. s. w. Ob diese Gläser immer nur das verflüssigte Mineral darstellen, oder ob dies Glas ein Gemenge verschiedener Spaltungsprodukte des ursprünglich krystallisierten Minerals darstellen, scheint bisher nicht genügend untersucht worden zu sein.

Eine der anorganischen Verbindungen, das Anhydrid der arsenigen Säure, ist schon längst in polymorphen Modifikationen und als Glas bekannt, dieselbe gleicht in dieser Beziehung ganz dem Betol. Borsäureanhydrid ist, so viel mir bekannt, bisher nur als Glas bekannt, bei sehr langsamem Abkühlen von leichtflüssigem Borsäureanhydrid muss es gelingen, dasselbe auch krystallisiert zu erhalten.

Die obigen Anschauungen kann man natürlich auch auf Gemenge verschiedener Stoffe, auf Lösungen übertragen. Bei der Darstellung einiger Präparate kommt es vor, dass man die Lösung erwärmen muss, um hierdurch ins Temperaturgebiet höherer Kernzahl und grösserer Krystallisationsgeschwindigkeit zu gelangen, bei anderen ist es notwendig, durch fremde Zusätze beide oder einen der Faktoren zu vergrössern, um die zu weiteren Untersuchungen so notwendigen Krystalle zu erhalten. So erhielt Berzelius durch Zusatz von Äther zu Ochsengalle die Gallensäuren zuerst krystallisiert und ermöglichte hierdurch eine weitere Untersuchung derselben. Etwas komplizierter werden hier die Verhältnisse dadurch, dass die Kerne sowohl des gelösten Stoffs, als auch des Lösungsmittels und die der Verbindungen beider auftreten können. Mit Hilfe der Löslichkeitskurve kann man sich dann darüber informieren, für welchen Stoff die Möglichkeit der Kernbildung vorliegt. Bekanntlich ist die Darstellung eines Stoffes in Form von Krystallen eine notwendige Bedingung der weiteren Untersuchung (Analyse u. s. w.). Stoffe kleiner Krystallisationsgeschwindigkeit und geringen

spontanen Krystallisationsvermögens bereiten bei der Darstellung und Reinigung ganz besondere Schwierigkeiten. Man hat in solchen Fällen zwei Mittel angewandt, um jene Zahl zu erreichen, erstens einen fremden, die Kernzahl vergrössernden Zusatz, wie Berzelius bei der Galle verfuhr, oder zweitens Überführung solcher Stoffe in Derivate mit erheblicher Kernzahl. Durch Umwandlung von Kohlehydraten in Osazone gelang es E. Fischer, aus manchem hoffnungslosen Sirup gut krystallisierende Verbindungen zu erhalten.

Acenaphten 103 u. 95, I. Krystallisiert bei 100°, 20° und 0° augenblicklich.

Acetanilid 112, III. Bei 85° in 1 Min. keine Kerne, bei 80° beginnt Kernbildung, bei 0° und 20° augenblickliche Krystallisation, bei 80° K. G. 120 mm per Min.

p-Acetbromanilid 165, II. Bei 100° und 0° augenblickliche Krystallisation.

Acet-*p*-brom-*o*-nitranilid 104, IV. Bei 100° sofort sehr viele Kerne, ebenso bei 45°, bei 0° durchsichtiges Glas, entglast bei 20° in einigen Stunden. K. G. gering.

Akonitsäure 186, IV. Giebt beim Schmelzen etwas Itakonsäure und CO_2. Bei 100° und 0° klares Glas, welches bei 100° in $^1/_2$ Stunde nicht entglast, bei 20° in 24 Stunden entglast.

Äpfelsäure 100, IV. Beim Abkühlen auf 20° und 0° klares Glas, bei 20° in 24 Stunden entglast. K. G. gering.

Äthoxykaffeïn 140, II. Lässt sich etwas unterkühlen, doch schon bei 110° treten so viele Kerne auf, dass die Krystallisation sehr schnell beendigt ist.

Allylthioharnstoff 74, IV. Bei 0° zähflüssig. Siehe S. 461.

Amarin 126 u. 100, IV. Kernzahl sehr gering. K. G. unbedeutend.

p-Amidobenzoësäure 186, II. Krystallisation bei 100°, 60°, 20° und 0° augenblicklich beendet.

o-Amidobenzoësäure 144, III. Bei 100° in einigen Stunden mehrere Kerne, bei 20° und 0° Krystallisation augenblicklich beendet.

m-Amidobenzoësäure 174, IV. Bei 100° Krystallisation rasch beendigt, bei 20° glasig, sehr starke Kontraktion, entglast beim Erwärmen schnell.

Anissäure 184, I.

Anthracen 213, I.

Antipyrin 113, IV. Bei 90° und 50° in 1 Min. kein Kern, bei 20° sehr viele Kerne, ca. 100 in $^1/_2$ Min., bei 0° und —15° klares Glas, welches bei 90° sofort entglast.

Apiol 30, IV. Bei 0° und —20° in 1 Min. kein Kern. K. G. nicht erheblich.

Atropin 115, IV. Zwischen 100° und —15° Zahl der Kerne gering. K. G. bei 100° sehr gering. Bei 20° glasig, entglast im Laufe von 24 Stunden.

Azelaïnsäure 106, II. Bei 90° in 1 Min. kein Kern, bei 50° sehr viele kleine Kerne, bei 20° augenblicklich undurchsichtig.

Benzamid 128, II. Bei 100° nach einigen Sekunden mehrere Kerne, bei 50° und 20° augenblicklich undurchsichtig.

Benzil 95, IV. Bei 50° in 1 Min. kein Kern, bei 15° in 1 Min. 1 Kern, bei 10° in 1 Min. 3 Kerne, bei 0° in 1 Min. 60 Kerne, bei —15° in 2 Min. klares Glas, welches dann trübe wird. K. G. $\frac{80}{155}\ \frac{75}{196}\ \frac{70}{204}\ \frac{60}{204}$ mm per Min.

Benzoësäure 121, II. Bei 100° nach einigen Sekunden 1 Kern. K. G. bedeutend, bei 50° und 20° augenblicklich undurchsichtig.

Benzoïn 137, IV. Bei 80° in 5 Min. kein Kern, bei 40° sehr viele, in 6 Sek. alles undurchsichtig, bei 14° werden nach $^1/_2$ Min. sehr kleine, durchscheinende Kerne sichtbar, bei 80° werden dieselben trübe, bei 0° werden die durchscheinenden Kerne erst nach 1 Min. sichtbar, bei —15° in 5 Min. ganz klar, bei 80° sofort undurchsichtig.

Benzylanilin 32, III. Bei 15° und 0° keine Kerne, bei —15° in 1 Min. 10 Kerne, welche nach dem Entwickeln bei 15° sichtbar werden.

Bernsteinsäure 180, II. Bei 90° und 0° angenblicklich undurchsichtig.

Borneol 206—207, Siedepkt. 212, I. Beim Herausziehen aus dem Schmelzbade trat in dem in der Luft befindlichen Teile des Röhrchens Trübung ein, bei weiterem Erkalten verschwindet die Trübung. Bei 203—204° treten an den Wänden eines dickeren, mit geschmolzenem Borneol gefüllten Rohres säulenartige Krystalle auf. Bedeutende K. G., starke Kontraktion. Bei 180° hellt sich die trübe Krystallmasse von den Wänden aus auf. Beim Wiedererwärmen wird die klare, wahrscheinlich regulär krystallisierte Masse bei 203°, kurz vor Beginn der Schmelzung, trüb. Das Borneol besitzt offenbar einen Übergangspunkt zweier Modifikationen, dicht unter dem Schmelzpunkt, und zwar scheint beim Übergangspunkt das Volumen der bei niederen Temperaturen beständigen regulären (?) Form grösser zu sein als dasjenige der nur ganz in der Nähe des Schmelzpunkts stabilen Form. Zwischen 190° und 200° scheint die klare Modifikation zu fliessen. Doch hat man es hier offenbar nur mit einem Destillationsprozess zu thun, da das Herabfliessen immer nur an der nach aussen gerichteten Wand des Rohrs, also der kälteren, stattfindet.

Brenzweinsäure 112, IV. Im gewöhnlichen Rohre bei 80° kein Kern, bei 60° sehr viele, bei 0° augenblicklich undurchsichtig. In einem Röhrchen von 0·02 mm äusserem Durchmesser bei 120° geschmolzen und in Quecksilber von 0° geworfen blieb der Inhalt des Röhrchens mehrere Minuten ganz klar. Unter dem Mikroskop bei 20° begann die Krystallisation von einem Punkte aus mit zwischen gekreuzten Nikols bequem zu verfolgender Geschwindigkeit.

Bromalhydrat 53·5, II. In $^1/_2$ Min. bei 30° 10 Kerne, bei 15° 15 Kerne, bei 0° nach $^1/_2$ Min. plötzliches Trübwerden.

p-Bromanilin 63, III. Bei 45° in 1 Min. kein Kern, bei 15° sofort mehrere, K. G. erheblich, bei 0° augenblicklich undurchsichtig.

Brombernsteinsäure 159, I.

Bromkampfer 76, I.

o-Bromnitrobenzol 41, III. Bei 20° in 1 Min. 2 Kerne, bei 0° in einigen Sekunden mehrere Kerne, bei —15° ebenso. K. G., bei —15° grösser als bei 20°, erheblich.

p-Bromnitrobenzol 125, II. Bei 100° augenblicklich undurchsichtig.

s-Brompseudokumol 73, I.

p-Bromtoluol 28·5, II. Bei 20° in 1 Min. kein Kern, bei 0° und —15° augenblicklich undurchsichtig.

Brucin 178, IV. Bei 100° und 0° kein Kern. Bei 20° hartes Glas, welches im Laufe mehrerer Monate nicht entglast.

Butylchloralhydrat 78, II. Wie Bromalhydrat.

Carbaminsaurer Isoamylester 60, I.

Carbaminsaurer Isobutylester 50, I.

Cetylalkohol 50, II. Bei 20° und 0° ist die Krystallisation augenblicklich beendet.
Chinasäure 182. IV. Siehe S. 462.
Chinon 116, I. Bei 100° und 0° augenblicklich krystallisiert.
Chloralhydrat 57, III. Bei 50° und 20° in 1 Min. keine Kerne. Bei 0° sehr viele K. G., bei 0° unerheblich.
Chloralurethan 103, IV. Siehe S. 462.
Chlorkrotonsäure 97, II. Bei 85° in einigen Sekunden krystallisiert, bei 50° fast augenblicklich von drei Stellen aus.
Cinchonidin 207, IV. Siehe S. 463.
Cinchonin 255, II. Im Dampfe desselben bilden sich spontan Krystalle. K. G. erheblich. Bei 100° und 0° Krystallisation augenblicklich beendet.
Citronensäure $+H_2O$ 100, IV. Bei langsamem Abkühlen zwischen 100° und 0° kein Kern. Bei 20° sehr zähflüssig, im Laufe 1 Stunde von vielen Punkten aus krystallisiert.
Citronensäuretrimethylester 79, IV. Mehrere Modifikationen. 1. Bei 32° entstandene schmilzt über 100°. 2. Eine andere, die bei 0° und —15° nach dem Entwickeln bei 50° erhalten wird; kleine durchsichtige Säulchen, wird bei 80° trübe und schmilzt zwischen 90° und 100°. Die Modifikation 1 hat das Maximum der Kernzahl bei 32°, die zweite unter —15°.
Cocaïn 98, IV. In 1 Min. bei 80° und 0° kein Kern, auch nach dem Entwickeln bei 80° nicht. K. G. bei 80° sehr gering. Bei 20° in 12 Stunden entglast.
Codeïn 153, IV. Entwickelt bei 100°. In 1 Min. bei 100° 1 Kern, bei 60° 5, bei 65° 12, bei 0° 10, bei —15° 6 Kerne.
Coniferin 185, IV. Bei ziemlich langsamem Abkühlen glasig. Entglast bei 20° in mehreren Tagen nicht.
α-Crotonsäure 72, II. Bei 50° und 0° Krystallisation augenblicklich beendet.
Cumarin 67, IV. Bei 45° nach wenigen Sekunden 3 Kerne. K. G. nicht erheblich. Bei 18° sofort viele Kerne sichtbar, bei 0° Krystallisation augenblicklich beendet. Geschmolzen auf kaltes (—20°) Platinblech gespritzt. Die grösseren Tropfen erstarren fast augenblicklich, die kleineren blieben fast 5 Min. klar.
p-Cuminsäure 115 II. Bei 95° nach einigen Sekunden mehrere Kerne. Bei 20° Krystallisation augenblicklich beendigt.
Dehydracetsäure 109, II. Bei 90° und 0° augenblicklich undurchsichtig.
p-Dibrombenzol 87, I.
m-Dinitrobenzol 90, II. Bei 45° und 0° augenblicklich undurchsichtig.
Dinitrophenol 113, IV. Während 1 Min. bei 85° keine, bei 63° einen, bei 16° 25 Kerne, bei 0° und —10° klares Glas. K. G. bei 63° 3 mm per Min.
Diphenyl 71, II. Bei 60°, 20° und 0° augenblicklich undurchsichtig.
Diphenylglycerinäther 81° IV. Bei 50°, 20° und 0° keine Kerne.
β-Diphenylharnstoffchlorid 85, IV. Bei 45° Krystallisation fast augenblicklich beendet. Bei 0° und —20° klares Glas, welches bei 20° rasch entglast.

s-Diphenylthioharnstoff 153, IV. Bei 100° zahlreiche Kerne, fast augenblicklich undurchsichtig. Bei 0° klares Glas, welches bei 0° bald entglast.
Dulcit 188, IV. Siehe S. 464.
Durol 80, I.
Erythrin 137, IV.
Eugetinsäure 124, IV. Bei 60° in wenigen Sekunden sehr viele Kerne. Bei 0° klares Glas, welches bei 20° bald entglast.

Guanidinsulfocyanat 118, I. Bei 90° und 0° augenblicklich undurchsichtig.

Harnstoff 132, I. Bei 90° und 0° augenblicklich undurchsichtig.

Hexamethylbenzol 164, II. Bei 100° und 0° Krystallisation augenblicklich beendet.

Hippursäure 188, IV. Oberhalb 100° bildet sich in 1 Min. kein Kern. Bei 50° und 20° klares Glas, indem nach dem Entwickeln bei 100° Kerne auftreten. Bei 20° wird das klare Glas in einigen Stunden schwach trüb und doppeltbrechend. Im Laufe einer Woche treten grobstrahlige Krystalle auf.

Hydrochinon 169, II. Bei 100° und 0° Krystallisation augenblicklich beendet.

Itakonsäure 161, II. Bei 100° in einigen Sekunden mehrere Kerne. K. G. erheblich. Bei 50° und 0° augenblicklich undurchsichtig.

Kaffeïn 235, I.

Kampfer 175, I. Wird, ähnlich dem Borneol, sofort trüb, krystallisiert rasch. Bei weiterem Abkühlen wird der Inhalt des Röhrchens bei 160° klarer, bei niederen Temperaturen bilden sich breite Sprünge in der klaren Masse, welche sich bei Temperaturerhöhung wieder schliessen. Bis 172—174° bleibt die Masse klar, dann tritt schnell Trübung ein. Bei 175° krystallisiert die Schmelze. K. G. erheblich. Kampfer ist wie Borneol dimorph, der Umwandlungspunkt beider Modifikationen liegt dicht unter dem Schmelzpunkt.

Rechts-Kampfersäure IV. Siehe S. 466.

Korksäure 140, I.

o-Kresol 30, III; *p* 36, III. Bei 20° und —15° in 1 Min. kein Kern.

α-Kresotinsäure 151, III. Bei 100° in $^1/_2$ Min. 25 Kerne, bei 20° und 0° augenblicklich undurchsichtig.

Laurinsäure 44, I.

Maleïnsäure 130, II. Bei 100°, 50° und 0° sofort undurchsichtig.

Mandelsäure 118, IV. K. G. sehr gering, bei 90° in 1 Min. kein Kern, bei 60° fast augenblicklich sehr viele, bei 20° nach $^1/_2$ Min. ausserordentlich viele Kernchen, bei —20° Glas, welches bei 20° schnell entglast.

Mannit 166, IV. Siehe S. 465.

Mekonin 102, II. Bei 98° in 1 Min. kein Kern, bei 70° in einigen Sekunden mehrere. K. G. recht bedeutend, bei 20° und 0° augenblicklich undurchsichtig.

Mentol 36, III. K. G. bei 30° 14 mm per Min., bei 15° in 1 Min. 1 Kern.

Methylacetanilid 101, III. Während 1 Min. bei 100° und 45° kein Kern, bei 0° augenblicklich undurchsichtig. K. G. sehr bedeutend.

Morphin IV. Bräunt sich beim Schmelzen, die Schmelze giebt beim Abkühlen ein braunes Glas, welches im Laufe eines Monats nicht entglast.

α-Naphtol 94, II. } Bei 90° in 1 Min. kein Kern, bei 45° und 0° augenblicklich
β- „ 122, II. } undurchsichtig.

β-Naphtylamin 112, II. Ebenso wie Naphtol.

Narceïn 145, IV. Bräunt sich beim Schmelzen, abgekühlt bei 20° braunes Glas, entglast in zwei Wochen nicht.

Narkotin 176, IV. Siehe S. 465.

Nitranilin 114, III. Bei 100° in 1 Min. kein Kern, bei 50° und 0° schnell undurchsichtig.

o-Nitrobenzoësäure 147, II. Bei 100° und 0° augenblicklich undurchsichtig.

m-Nitrobenzoësäure 140, IV. Bei 90° nach einigen Sekunden einige Kerne. K. G. unerheblich, bei 50° sofort undurchsichtig, bei 20° und 0° glasig, entglast bei 90° sofort.

p-Nitrobenzoësäure 238, I.

m-Nitrobenzaldehyd 58, III. Bei 40° in 1 Min. kein Kern, bei 20° in 1 Min. mehrere Kerne (Kugeln und einzelne Säulen), bei 0° noch mehr Kerne.

p-Nitrobenzylalkohol 93, III. Bei 75° in 1 Min. 2 Kerne. K. G. nicht erheblich. Bei 20° und 0° augenblicklich undurchsichtig.

op-Nitrobromanilin 111, IV. Bei 90° in 1 Min. 8 Kerne. K. G. gering. Bei 0° zum Teil glasig, zum Teil krystallisiert. Bei —15° klares Glas, entglast schnell bei 20°.

p-Nitrophenol 114, I. In 5 Sek. bei 90° in 1 Min. 1 Kern, bei 80° 2 Kerne. K. G. bedeutend. Bei 70° und 0° augenblicklich undurchsichtig.

m-Nitrophenol 96, III. Bei 80° in 1 Min. kein Kern, bei 30°, 20°, 0° und —20° augenblicklich undurchsichtig.

m-Nitrotoluidin 114, II. Bei 100° im Laufe 1 Min. vollständig krystallisiert unter Bildung zahlreicher Kerne. K. G. unerheblich. Bei 20°, 0° und —20° augenblicklich ganz undurchsichtig.

p-Nitrotoluol 54, II. Bei 45° in 1 Min. kein Kern, bei 20° und 0° augenblicklich undurchsichtig.

p-Oxybenzaldehyd 111, II. Bei 100°, 50° und 0° augenblicklich undurchsichtig.

o-Oxybenzoësäure 155, }
m- „ 200, } II. Bei 100° und 0° augenblicklich undurchsichtig.
p- „ 210, }

α-Oxynaphtoësäure 234, }
β- „ 245, } II. Bei 100° und 0° augenblicklich undurchsichtig.

Papaverin 147, IV. K. G. bei 100° nicht unerheblich, bei 20° klares Glas, welches in 24 Stunden entglast.

Pentabromaceton 96. Wird bei 55° und 0° trübe, aber krystallisiert nicht.

Pentamethylbenzol 53, I.

Peucedamin 81 u. 74, IV. Bei 20° zähe Flüssigkeit, bei —20° Glas, entglast in einigen Stunden bei 20°. Bei 50° und 20° in 1 Min. kein Kern, bei 0° und —20° in 2 Min. je 2 klare Kerne, nach 5 Min. bei 0° 2 weisse Kerne, bei —20° keine weiteren Kerne.

Pikrotoxin 201, IV. Bei 20° klares Glas, in welchem bei vorsichtigem Erwärmen Säulchen sich bilden, deren Wachstum bei 20° so verlangsamt war, dass dieselben nach 1 Monat unverändert erschienen.

Piperin 129, IV. Siehe S. 450.

Piperinsäure 216, IV. Die braune Schmelze wird bei 160° und 100° augenblicklich trübe durch Bildung sehr vieler kleiner gelber Kügelchen, bei 70° zum Teil krystallisiert, zum Teil glasig, bei 20° und 0° alles braunes Glas, welches bei 190° sofort gelb und undurchsichtig wird.

Piperonal 37, IV. Bei 0° in 1 Min. 2 Kerne. K. G. sehr gering.

Phenanthren 99, II. Bei 90° in 5 Sek. 2 Kerne. K. G. erheblich. Bei 20° und 0° augenblicklich undurchsichtig.

Phenanthrenchinon 205, II. Bei 100° und 0° augenblicklich undurchsichtig.

Phenol 41, II. Bei 30° und 20° in 1 Min. kein Kern. Bei 0° und —15° augenblicklich undurchsichtig.

Phloridzin 160 IV. Braune Schmelze, bei 20° klares Glas, entglast nicht im Laufe eines Monats.

Phloroglucin 219, IV. Bei 120° K. G. 1 mm pro Min. Während 1 Min. bei 135°

keine, bei 125° 1, bei 110° 12, bei 100° sehr viele Kerne, in 5 Sek. fast alles undurchsichtig, bei 75° noch mehr Kerne als bei 100°. Bei 15° und 0° klares Glas, bei 150° sofort entglast.

Phenylessigsäure 76, II. Bei 70°, 20° und 0° augenblicklich undurchsichtig.

Phtalsäureanhydrid 128, I.

Protokatechusäure 199, IV. Bei 100° in 5 Min. kein Kern, bei 20° klares Glas, entglast sofort bei 100°.

Pyrogallol 115, II. Bei 100° und 0° augenblicklich undurchsichtig.

Quecksilberphenyl 120. Bei 100° sehr viele Kerne. K. G. gering, in einigen Sekunden undurchsichtig, bei 0° augenblicklich undurchsichtig.

Quercit 225, IV. Bei 100° hartes Glas. Bei 160° in 2 Min. keine, bei 100° in 2 Min. viele Kerne, zwei Arten durchsichtige, welche auch bei tieferen Temperaturen auftreten, und undurchsichtige, welche späterhin nicht auftreten. Bei 60°, 20°, 0° und —20° in 1 Min. exponiert, erschienen nach dem Entwickeln bei 160° überall ungefähr dieselbe Anzahl sehr durchsichtiger Kerne, ungefähr 100 in 0·05 ccm. Bei 20° im Laufe mehrerer Tage nicht entglast.

Resorcin, 110, 119, IV. Siehe S. 466.

Reten 99, II. Bei 90° in 1 Min. kein Kern, bei 75°, 20° und 0° augenblicklich undurchsichtig.

Rohrzucker 160, IV. Bei 20° glasig, entglast in einigen Tagen.

Salicin 201, IV. Innerhalb 1 Stunde zwischen 100—180° keine Kerne. Bei 20° hartes Glas, welches im Laufe eines Monats nicht entglast.

Saligenin 82, IV. Bei 45° fast augenblicklich undurchsichtig. Bei 0° teils durchsichtig, teils undurchsichtig.

Salipyrin 91, IV. Bei 50°, 20° und 0° in 1 Min. kein Kern. Bei —15° in 1 Min. 1 Kern nach dem Entwickeln bei 50°.

Santonin 170, IV. Siehe S. 467.

Sebacinsäure 127, I. Bei 100° und 0° augenblicklich undurchsichtig.

Sorbinsäure 134, I. Bei 100° und 0° augenblicklich undurchsichtig.

Succinimid 126, IV. Bei 100° in $^1/_2$ Min. 1 Kern. K. G. bedeutend. Bei 40° wenige Kerne, schnell undurchsichtig, bei 15° augenblicklich undurchsichtig, ebenso bei 0° und —15°. In einem Glasröhrchen von 0·01 mm Durchmesser geschmolzen in Quecksilber von 0° geworfen, glasig, voller Risse und Sprünge, entglast bei 0° bald.

Sulfonal 130, III. Bei 85° in 1 Min. kein Kern, bei 50°, 15° und 0° augenblicklich undurchsichtig.

Stilben 124, III. Bei 95° in 1 Min. kein Kern. K. G. bedeutend. Bei 50°, 20° und 0° augenblicklich undurchsichtig.

Terebinsäure 175, III. Bei 100° einige Kerne. K. G. bedeutend. Bei 20° und 0° augenblicklich undurchsichtig.

Tetramethyläthylenglykol (Pinakon) 36, IV. Bei 15° in 1 Min. kein Kern. Bei 0° 3 Kerne in 1 Min. K. G. nicht erheblich.

o-Toluylsäure 102, II. Bei 85° in 2 Min. kein Kern, bei 50° und 0° augenblicklich undurchsichtig.

m-Toluylsäure 111, III. Bei 90° in 1 Min. kein Kern, bei 45° mehrere, Schp. 85°, bei 0° sehr viele, deren Schp. über 85° ist. K. G. nicht unerheblich.

p-Toluylsäure 180, I. Bei 100° und 0° augenblicklich undurchsichtig.

Traubenzucker 146, IV. Bei Temperaturen zwischen 146° und —15° während 3 Min. kein Kern, entwickelt bei 100°.
Tricarballylsäure 166 u. 158, IV. Bei 20° glasig, in 1 Stunde bei 20° entglast.
Tribromessigsäure 135, II. Bei 100°, 60° und 0° augenblicklich undurchsichtig.
Trichlorchinon 166, II. Bei 100° und 0° augenblicklich undurchsichtig.
Trichloressigsäure 52, II. Bei 46° in 1 Min. kein Kern, bei 16° sofort mehrere, bei 0° augenblicklich undurchsichtig. K. G. 750 mm per Min. bei 35° und 30°.
Trichlorhydrochinon 134, II. Bei 100° in 1 Min. kein Kern, bei 50° und 0° augenblicklich undurchsichtig.
s-Trichlorphenol 68, II. Bei 55° in 1 Min. kein Kern, bei 0° augenblicklich undurchsichtig.
Trinitranilin 188, IV. Bei 100° kein Kern, glasig, ebenso bei 50° und 0°. Beim Erwärmen auf 150° sofort entglast.
Triphenylmethan 92, IV. Bei 45° in einigen Sekunden 10 Kerne, bei 0° noch mehr in etwas längerer Zeit. K. G. gering.
Urethan 50, I.
Vanillin 81, IV. Siehe S. 468.
Vanillinsäure 207, I.
Zimtsäure 133, II. Bei 100° und 20° augenblicklich undurchsichtig.

Zum Schluss mag es gestattet sein, die Resultate dieser Experimentaluntersuchung in der Kürze zu wiederholen.

1. Die Zahl der Punkte, von denen aus die Krystallisation in einer unterkühlten Flüssigkeit vor sich gehen kann, ist im Vergleich zu der Anzahl der vorhandenen Molekeln ausserordentlich gering. Dieselbe beträgt wohl höchstens 1000 pro Minute im cmm.

2. Jene Anzahl von Punkten, die Kernzahl, wächst immer mit steigender Unterkühlung bis zu einem Maximum an und nimmt dann in ziemlich symmetrischer Weise wiederum ab.

3. Die Kernzahl ist ausserordentlich empfindlich gegen fremde Zusätze, sowohl lösliche als auch unlösliche, welche auf die Kernzahl sowohl vergrössernd als auch vermindernd wirken können.

4. Die Temperatur des Maximums der Kernzahl wird durch geringe Quantitäten von Zusätzen nur wenig verändert.

5. Aus erheblich unterkühlten Flüssigkeiten bilden sich in der Regel mehrere polymorphe Kerne. Geringe Zusätze fremder Stoffe können die Kernzahl einer der Modifikationen zum Verschwinden bringen, die einer anderen erheblich vermehren. Die Frage, in wie vielen Formen ein Stoff im Maximum krystallisieren kann, wird daher nie endgültig zu entscheiden sein, es sei denn, dass der Stoff in allen möglichen Formen bekannt ist.

6. Die Maxima der Kernzahlen liegen immer in dem Temperaturintervall, innerhalb dessen die Krystallisationsgeschwindigkeit mit fallender Temperatur abnimmt.

7. Häufig erscheinen zwei, auch mehrere verschiedene Modifikationen gleichzeitig bei derselben Temperatur.

8. Häufig liegt das Maximum der stabileren Form bei Temperaturen unterhalb der Temperatur des Maximums der weniger stabilen Form. Doch kommt auch die umgekehrte Lage der Maxima vor.

9. Von 150 Stoffen wurden reichlich 50 nach schneller Abkühlung als Gläser, als unterkühlte Flüssigkeiten hoher Viskosität erhalten. Es ist wahrscheinlich, dass bei genügend schneller Abkühlung alle Stoffe amorph, glasig erhalten werden können. Bei Temperaturen oberhalb des zweiten Schmelzpunktes, werden diese Gläser weniger stabil sein als die betreffende krystallisierte Modifikation, unterhalb desselben werden aber die Gläser stabiler sein.

10. Die Möglichkeit, jeden Stoff als stark unterkühlte Flüssigkeit hoher Viskosität darzustellen, erweitert das der Untersuchung von Flüssigkeitseigenschaften bisher zugängliche Gebiet.

11. Die angeführten Beobachtungen führen zu einem vom Zufall weniger abhängigen Verfahren zur Darstellung verschiedener polymorpher Modifikationen, welches in Folgendem besteht: Man unterkühlt die Schmelze des betreffenden Stoffes in einer dünnwandigen Kapillare bis zum Auftreten der Kerne der gewünschten Modifikation, zerschneidet dann an der Stelle, bei der sich der Kern befindet, das Röhrchen und impft mit dem freigelegten Kerne die grössere Menge der Schmelze, welche auf einer Temperatur erhalten wird, bei welcher keinerlei Kerne sich bilden, und welche unterhalb des Schmelzpunktes der in Frage kommenden Modifikation liegen muss.

Am 18./30. Dezember 1897.

Ueber die Krystallisationsgeschwindigkeit.

Von

F. W. Küster.

(Mit 1 Figur im Text.)

Nach Versuchen von Gernez[1]) und von Moore[2]) über die Geschwindigkeit, mit welcher unterkühlte Flüssigkeiten krystallisieren, nahm man bis vor kurzem wohl allgemein an, dass diese Geschwindigkeit nahe proportional dem Grade der Unterkühlung wächst.

Neuerdings hat sich nun G. Tammann[3]) dahin ausgesprochen, dass die Theorie eigentlich Unabhängigkeit der Krystallisationsgeschwindigkeit vom Grade der Unterkühlung erwarten lasse, wenigstens solange die Krystallisationswärme noch genügt, die erstarrende Substanz bis zum Schmelzpunkte zu erwärmen. Als Grund für die thatsächlich stets beobachteten Abweichungen glaubt er in seiner ersten Mitteilung Unreinheit der untersuchten Substanzen annehmen zu sollen, in der zweiten Mitteilung führt er noch als weiteren Grund verschiedene Lagerung der Krystalle bei verschiedenen Graden der Unterkühlung an.

Mir scheint nun, dass die Grundvoraussetzung Tammanns, aus welcher er seine Theorie der unabhängigen Krystallisationsgeschwindigkeit ableitet, nicht zutreffend ist. Diese Grundvoraussetzung Tammanns ist die, dass an der Grenzschicht zwischen Flüssigkeit und Krystall, unabhängig vom Grade der Unterkühlung, die Schmelztemperatur herrsche. Das scheint mir nicht möglich zu sein. Denn herrschte hier Schmelztemperatur, so hätten wir doch Gleichgewicht zwischen der festen und der flüssigen Phase, die Krystallisation schreitet aber fort, folglich muss die Temperatur in der Berührungsschicht unterhalb der Schmelztemperatur liegen; „jeder Fällung geht ein Übersättigungszustand voraus“[4]), die Berührungsschicht selbst ist also übersättigt, d. h. unterkühlt.

---

[1]) Compt. rend. **95**, 1278 (1882).

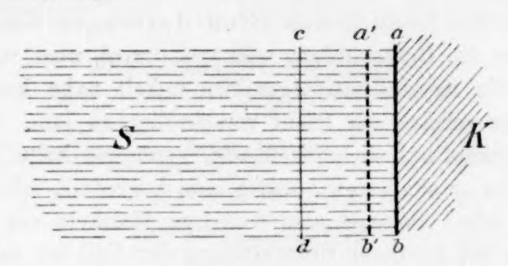
[2]) Diese Zeitschr. **12**, 545 (1893).

[3]) Diese Zeitschr. **23**, 326 und **24**, 152 (1897).

[4]) Vergl. W. Ostwald, Analytische Chemie. 2. Aufl. S. 69.

Verfolgt man diese Vorstellungen weiter, so kommt man, meine ich, im Gegensatze zu Tammann zu dem Schlusse, dass die Krystallisationsgeschwindigkeit nahe proportional dem Grade der Unterkühlung zunehmen muss, wie es ja auch thatsächlich der Fall ist[1]).

Man denke sich den kontinuierlichen Vorgang der Krystallisation in zwei Phasen zerlegt.



Der Krystall K von der Schmelztemperatur T^0 stehe durch die Krystallfläche ab in Berührung mit der Schmelze S von der Temperatur $T - 1^0$. Innerhalb des kurzen Zeitraumes t_1 kommt für den alsbald eintretenden Krystallisationsvorgang nur eine gewisse dünne Flüssigkeitsschicht $abcd$ in Betracht, aus welcher sich die kältesten Molekeln auf der Krystallfläche niederschlagen, wodurch die Anwachsschicht $aba'b'$ entsteht, und die Temperatur der Schicht $abcd$ auf T^0 steigt. Die hinter cd liegenden Flüssigkeitsschichten sind für die Krystallisation während der kurzen Zeit t_1 nicht mehr von Bedeutung, weil wegen der grösseren Entfernung ihre kältesten Molekeln nicht mehr bis an die Krystallfläche gelangen können.

In einem zweiten Zeitabschnitte t_2 fliesst nun die im ersten Zeitabschnitte t_1 gebildete Wärme über das Temperaturgefälle von 1^0 ab, wodurch der Anfangszustand wieder hergestellt ist. Die Krystallisationsgeschwindigkeit ist dadurch bestimmt, dass in der Zeit $t_1 + t_2$ die Anwachsschicht $aba'b'$ entstanden ist.

Ist nun in einem zweiten Falle die Temperatur der Schmelze $T - 2^0$, so wird etwa dieselbe Zeit erforderlich sein, damit aus der Flüssigkeitsschicht $abcd$ alle Molekeln mit der Fläche ab in Wechselwirkung treten können, wobei wieder die kältesten Molekeln festgehalten werden, so dass die Temperatur der Schicht $abcd$ auf T^0 steigt. Diesmal ist aber die Anwachsschicht $aba'b'$ doppelt so dick, weil zur doppelten Temperaturerhöhung derselben Masse die doppelte Wärmemenge gebildet

[1]) Siehe die graphische Darstellung der Messungsresultate: Diese Zeitschrift **24**, 159.

werden musste. Diese doppelte Wärmemenge muss nun zur Herstellung des Anfangszustandes wieder abfliessen, es kann das etwa in derselben Zeit t_2 wie oben geschehen, da jetzt auch das Temperaturgefälle verdoppelt ist. Bei der doppelten Unterkühlung ist demnach in etwa der nämlichen Zeit $t_1 + t_2$ eine doppelt so starke Anwachsschicht entstanden, d. h. Krystallisationsgeschwindigkeit und Unterkühlung sind nahe proportional, wie das ja auch aus allen Messungen hervorgeht.

Aber wenn die Unterkühlung sehr gross wird, wird, wie Tammann gezeigt hat, die Krystallisationsgeschwindigkeit nahe konstant. Auch diese Thatsache scheint mir leicht verständlich zu sein. Die Fähigkeit von Krystallflächen, auf sie auftreffende, genügend kalte Molekeln sich anzugliedern, zu „assimilieren“, dürfte eine begrenzte, mit der Substanz veränderliche sein. Solange also derartige Molekeln nur spärlich auftreffen, wie es bei kleinerer Unterkühlung der Fall ist, werden sie alle, oder doch fast alle, festgehalten werden, das Wachstum erfolgt proportional der Zahl dieser Molekeln. Ist die Aufnahmefähigkeit der Krystallfläche erreicht, so bleiben überschüssig anlangende kalte Molekeln unverbraucht, die Krystallisationsgeschwindigkeit wird konstant, oder, streng genommen, sie beginnt von einem Maximum an wohl sehr langsam wieder kleiner zu werden, worauf mir auch einige Beobachtungsreihen Tammanns hinzudeuten scheinen.

Warum schliesslich von einem gewissen Punkte der Unterkühlung an die Krystallisationsgeschwindigkeit sehr stark abzufallen beginnt, hat Tammann schon entwickelt.

Breslau, Januar 1898.

Studien über den Einfluss des Mediums auf die Reaktionsgeschwindigkeit gasförmiger Systeme.

Von

Ernst Cohen.

Erste Mitteilung.

(Mit 2 Figuren im Text.)

1. Die Untersuchungen von Menschutkin[1]) und Carrara[2]) haben gezeigt, dass die Geschwindigkeit, mit welcher eine gewisse Reaktion sich vollzieht, sich in hohem Masse mit dem Charakter des Mediums ändert.

Menschutkin studierte folgende Umwandlung:

$$N(C_2H_5)_3 + C_2H_5J = N(C_2H_5)_4J.$$

Seinem ausgedehnten Versuchsmateriale entnehme ich folgende Daten:

Tabelle 1.

Reaktionsgeschwindigkeit (k) von $N(C_2H_5)_3 + C_2H_5J$ bei 100°.

k in Hexan (0·00018) = 1.

Name des Mediums	Reaktionsgeschwindigkeit
Hexan	1
Äthylalkohol	203·3
Methylalkohol	286.6
Aceton	337·7
Benzylalkohol	742·2

Es verläuft die Umwandlung somit bei 100° in Benzylalkohol 742·2mal so schnell als in Hexan.

Carrara untersuchte folgende Reaktion:

$$(C_2H_5)_2S + J(C_2H_5) = S(C_2H_5)_3J.$$

Zwecks direkten Vergleiches mit Menschutkins Daten beschäftigen wir uns hier ausschliesslich mit denjenigen Experimenten Carraras, welche bei 100° ausgeführt worden sind.

---

[1]) Diese Zeitschr. **6**, 41 (1890); siehe auch diese Zeitschr. **1**, 611 (1887).

[2]) Rend. della Accad. dei Lincei **2**, 407 (Dez. 1893); **3**, 115 (Febr. 1894).

Tabelle 2.

Reaktionsgeschwindigkeit (k) von $(C_2H_5)_2S + JCH_3$ bei 100°.

k in Aceton (0·000 15) = 1.

Name des Mediums	Reaktionsgeschwindigkeit
Aceton	1
Benzylalkohol	39·1
Äthylalkohol	97
Methylalkohol	619

Vergleicht man die Werte von k in Tabelle 1 und 2 miteinander[1]), so ergiebt sich, dass die Geschwindigkeit der von Menschutkin studierten Reaktion in Aceton 338 mal so gross ist, als in Hexan, während die Umwandlung, welche von Carrara in demselben Medium untersucht wurde, darin viel langsamer verläuft als in Hexan. Auf Grund der mitgeteilten Ergebnisse kann man der mehr allgemeinen Schlussfolgerung, welche Menschutkin auf Seite 48 der zitierten Abhandlung zieht, nicht beipflichten. Er sagt dort:

„Wird die Geschwindigkeit des chemischen Prozesses durch dieselben Medien immer auf ähnliche Weise verändert? In dieser Richtung sind einstweilen wenige Versuche ausgeführt, die aber bejahend die oben gestellte Frage beantworten.“ Und weiter: „Da die untersuchten Lösungsmittel die kleinsten, wie auch die grössten und mittleren Geschwindigkeitskonstanten darstellen, ist die Annahme, dass wir auch in allen anderen Medien denselben Parallelismus finden werden, begründet.“ Eine nähere Untersuchung ist hier gewiss erwünscht, auch mit Hinsicht auf Nernsts Bemerkung[2]): „In hohem Grade aber scheint bemerkenswert der Umstand, dass die mit grosser dissociierender Kraft gegenüber gelöster Substanz ausgerüsteten Lösungsmittel hiernach wenigstens im grossen und ganzen gleichzeitig diejenigen sind, die dem gelösten Stoffe die grösste Reaktionsfähigkeit verleihen.“

Das Verhalten des Acetons in Menschutkins, resp. Carraras Versuchen ist hiermit nicht in Übereinstimmung zu bringen.

2. Zweck der vorliegenden Untersuchung war, zu ermitteln, inwiefern die Reaktionsgeschwindigkeit eines Gases sich ändert, wenn die-

---

[1]) Die Tabellen geben für $k_{\text{Hexan}} = 0·00018$, $k_{\text{Aceton}} = 0·000 15$ d. h. ungefähr den nämlichen Wert; man beachte indes, dass Menschutkin bei seinen Versuchen 1 Volum des Gemisches der reagierenden Körper mit 15 Volumen des Lösungsmittels zusammenbrachte, während Carrara gleiche Volume mischte, und sich aus seinen Zahlen (wie zu erwarten war) ergiebt, dass Zusatz eines grösseren Volums an Lösungsmittel, die Reaktionsgeschwindigkeit herabsetzt.

[2]) Theoretische Chemie, S. 455 (1893).

selbe Reaktion in verschiedenen chemisch indifferenten Gasmedien verläuft.

Die Wahl einer Gasreaktion, welche sich zu einer derartigen Untersuchung eignet, ist sehr beschränkt, da bis dahin nur wenige einfach verlaufende Gasreaktionen bekannt geworden sind[1]).

Der Arsenwasserstoff, Phosphorwasserstoff und Jodwasserstoff entsprechen den Anforderungen, welche man bei einer derartigen Untersuchung stellen muss, aber selbst bei diesen Gasen sind zur Erzielung völlig vergleichbarer Resultate gewisse Vorsichtsmassregeln zu treffen von welchen weiter unten die Rede sein wird.

Die hier beschriebenen Versuche befassen sich mit der Frage: Wird die Zersetzungsgeschwindigkeit des Arsenwasserstoffs geändert, wenn das Gas sich in einer Wasserstoff-, Stickstoff-, Kohlensäure- u. s. w. Atmosphäre umwandelt.

A. Die benutzten Gase.

1. Der Arsenwasserstoff.

Dieses Gas wurde nach Soubeirans[2]) Vorschrift bereitet durch Zersetzung von As_2Zn_3 mittels verdünnter ausgekochter Schwefelsäure. Wie Kooy stiess auch ich bei der Darstellung des Arsenzinks auf grosse Schwierigkeiten.

Ich gebe hier die Einzelheiten der Darstellung etwas ausführlicher, da ich erst nach ziemlich erheblichem Zeitaufwande zu einer Darstellungsweise kam, welche regelmässig brauchbares Gas lieferte.

Das Zusammenschmelzen von Zinkpulver oder Feilicht liefert ein schlechtes Präparat; Zink in Stangenform oder granuliert erwies sich brauchbar.

Im Gegensatz zu Kooys Mitteilung[3]), dass zur Erhaltung eines homogenen Präparats von As_2Zn_3 eine hohe Temperatur beim Zusammenschmelzen erfordert wird, gelang mir die Darstellung stets am besten, wenn das Gemisch von Zink und gepulvertem Arsenicum mittels eines Bunsenbrenners in einem bedeckten Porzellantiegel mässig erhitzt wurde. Bei starker Erhitzung im Gebläse ging viel Arsenicum verloren, und blieb Zink zurück.

---

[1]) van't Hoff-Cohen, Studien zur chemischen Dynamik (1896), S. 1. 138. 139. — Kooy, Diese Zeitschr. **12**, 155. — Bodenstein, Diese Zeitschr. **13**, 56; **22**, 1 (1897).

[2]) Ann. de chim. et de phys. (2) **44**, 407.

[3]) De Stabiliteit der Waterstofverbindungen. Dissertation, Amsterdam (1893).

Nach dem Schmelzen wird die Substanz im Achatmörser sehr fein verrieben und mit einer neuen Menge Arsenicum (in Pulverform) erhitzt. Das so erhaltene Produkt wird nochmals im Achatmörser sehr fein gepulvert.

Zur Entwicklung des AsH_3 (van't Hoff) wurde eine gewisse Menge des As_2Zn_3 in einen Fraktionierkolben A gegeben (Figur 1) und mit ausgekochtem Wasser bedeckt. In den Hals des Kolbens wird mit einem Gummipfropfen ein Scheidetrichter gesteckt. An das Rohr E wird das Gasometer F verbunden. Der seitliche Ansatz D mündet in einem Glascylinder C, auf dessen Boden Quecksilber geschüttet wird; hierüber befindet sich eine Schicht von Kupfersulfatlösung. Das weitere ist aus der Figur verständlich.

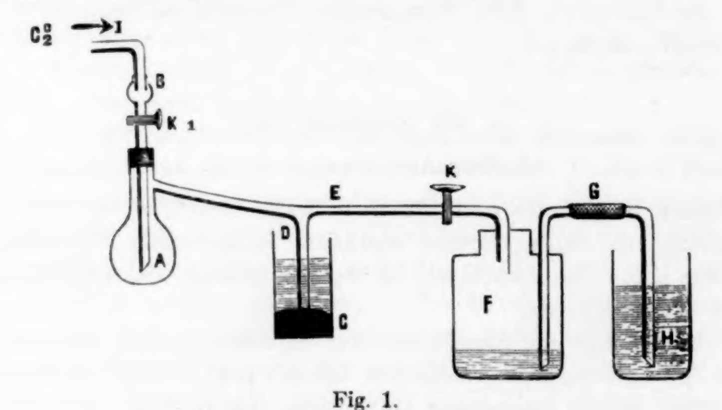


Fig. 1.

Das Gasometer und das Glas H werden mit ausgekochter gesättigter Kochsalzlösung angefüllt, dem etwa 3 % Kaliumhydroxyd zugesetzt ist[1]). In dieser Lösung ist der Arsenwasserstoff sehr wenig löslich. Das Gasometer und das Rohr E werden vollständig mit der Salzlösung angefüllt, sodann wird der Hahn K geschlossen und die Luft aus dem übrigen Teile des Apparates durch Einleiten von Kohlensäure bei B ausgetrieben. Erwärmen von A ist zweckmässig; die Luft, welche sich noch zwischen dem Pulver des As_2Zn_3 befindet, entweicht dann schneller. Entweicht bei D reine Kohlensäure, so wird K_1 geschlossen, der Trichter mit verdünnter Schwefelsäure ($1:5\frac{1}{2}$) angefüllt, A etwas erwärmt.

Die Entwicklung des AsH_3 zeigt sich in C durch das Entstehen einer schwarzen Verbindung. Nun setzt man D unter das Quecksilber und öffnet den Hahn K, wobei das Gasometer sich mit Arsenwasserstoff füllt.

[1]) Über den Zusatz des KOH siehe weiter unten.

Ist die Gasentwicklung beendet, so wird *K* geschlossen und durch Schütteln des Gasometers dem AsH_3 die mitgeführte Kohlensäure entzogen.

In dieser Weise dargestellt, konnte das Gas mehr als eine Woche (im Dunkeln) ohne Zersetzung aufbewahrt werden[1]), während Kooy[2]) mitteilt, dass das von ihm hergestellte Gas sich schon bald nach der Entwicklung zersetzte.

Bei der Absorption in Kupfersulfatlösung blieb etwa 0·5 % zurück. Wie oft ich die Darstellung wiederholte, es gelang mir nicht, diese Grenze herabzusetzen[3]).

Für unsere weiteren Versuche hat diese geringe Menge Wasserstoff keine Bedeutung; übrigens kann dieselbe mit in Rechnung gezogen werden.

2. Der Wasserstoff.

Derselbe wurde vollkommen luftfrei folgendermassen bereitet: Einige Stücke chemisch reinen Zinks wurden in einen Fraktionierkolben gegeben; sodann wurde der Kolben und das Ableitungsrohr mit ausgekochter, reiner verdünnter Schwefelsäure angefüllt, unter Zusatz einiger Tropfen einer gleichfalls ausgekochten Lösung von Platinchlorid.

Hierauf wurde der Kolben mit einem Kautschukpfropfen verschlossen und das seitliche Rohr mit einem kleinen Gasometer verbunden, welcher mit ausgekochtem Wasser gefüllt war. Das gesammelte Gas wurde öfters auf einen etwaigen Sauerstoffgehalt mit der Hempelschen Phosphorabsorptionspipette[4]) geprüft; es ergab sich indes, dass das Gas vollständig sauerstoff- (resp. luft-) frei blieb[5]).

3. Der Stickstoff.

Ich entwickelte den Stickstoff aus einem Gemenge von Ammoniumnitrit, Kaliumbichromat und Wasser.

---

[1]) Ob das Licht Einfluss ausübt, hoffe ich durch spätere Versuche zu entscheiden.

[2]) l. c.

[3]) Die Methode von Janowsky, Berl. Ber. **6**, 219 (Zersetzung des Arsennatriums mit verdünnten Säuren, ist nicht ungefährlich und liefert ausserdem ein Gas, das niemals ganz frei von Wasserstoff ist. Siehe auch Dammer, Handbuch der anorg. Chemie (1894) II[1], 164.

[4]) Hempel, Gasanalytische Methoden. S. 34 (1890).

[5]) Gunning, Journ. für prakt. Chemie (N. F. **16**, 314 (1877) hat wohl nachgewiesen, dass es niemals gelingt, einen Raum mittels Phosphor absolut sauerstofffrei zu machen, indes ist die nach der Absorption mittels Phosphor zurückgebliebene Menge Sauerstoff wohl in den meisten Fällen so gering, dass sie bei den Erscheinungen, um welche es sich hier handelt, nie störend wirkt.

Das Gas wurde mittels Ferrosulfatlösung gewaschen und sodann im langsamen Strome durch ein erhitztes, mit Kupferkörnern gefülltes Glasrohr geleitet.

Die letzten Spuren Sauerstoff wurden dem Gase in der Hempelschen Phosphorpipette entzogen.

B. Apparat und Methode.

1. Die Zersetzungsgeschwindigkeit des Arsenwasserstoffs, für sich oder mit anderen Gasen gemischt, wurde mit einem Apparat bestimmt, wie van't Hoff und Kooy früher benutzt hatten. Da es sich hier um Gasgemische handelt, waren einige Abänderungen zu machen, so dass

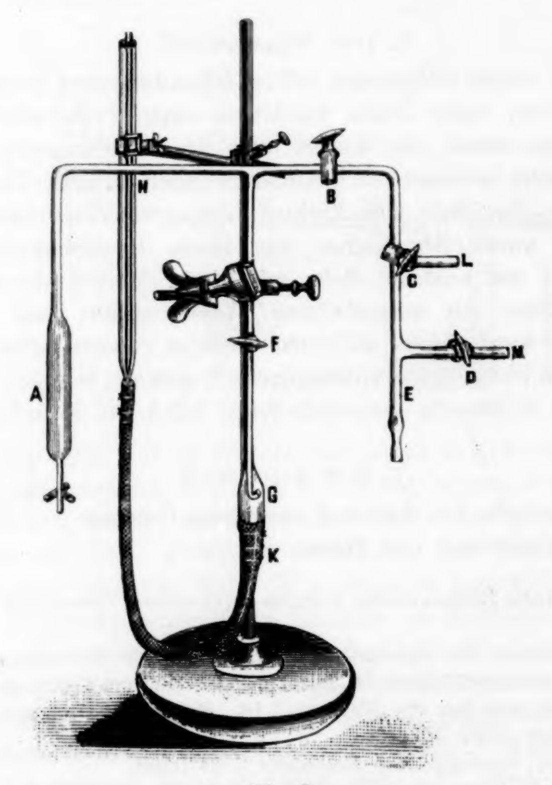


Fig. 2.

nebenstehend abgebildete Form entstand (Fig. 2). *A* ist das Reservoir, in welchem das Gas (resp. die Gemische) erhitzt werden. Das Rohr *AHF* bis zum Luftsammler *G* ist kapillar, gleichfalls *BCE*.

Das Rohr *H*, der Gummischlauch bis *K* und *KF* bis an eine Marke, nahe dem *T*-förmigen Ansatze, enthält Quecksilber, das zur Druckmessung dient.

F, *B*, *D* sind einfache Hähne, *C* ist ein Dreiweghahn; *L* wird mit der Luftpumpe verbunden, *M* mit dem Arsenwasserstoffgasometer, *E* mit dem Behälter des Gases, welches dem AsH_3 zugemischt werden soll. Soll *A* mit AsH_3 gefüllt werden, so schliesst man *F*, öffnet *B* und *D* und macht, mittels des Hahnes *C*, die Wege *LCB* und *LCDM* frei. Die Luft wird ausgepumpt, *C* in der Weise gedreht, dass *CL* abgeschlossen ist; öffnet man nun den Hahn des Gasometers, so tritt der Arsenwasserstoff in *A*.

Jetzt schliesst man *B*, öffnet *F* und bringt durch Heben von *H* das Quecksilber bis zur Marke auf dem Rohre *GF*. Die Druckdifferenz in *GF* und *H* wird kathetometrisch bestimmt.

Soll ausserdem ein zweites Gas in *A* gebracht werden, so schliesst man *F* und *D*, öffnet *B* und ausserdem den Hahn des Gasometers, welcher das einzufüllende Gas enthält.

Nach Schliessen von *B* und Öffnen von *F* kann die Druckbestimmung aufs neue stattfinden.

Sodann wird *L* von der Luftpumpe, *M* und *E* von den Gasometern gelöst.

Sämtliche Versuche wurden bei 310° (kochendes Diphenylamin) ausgeführt. Das Gasreservoir *A* (Fig. 2) befand sich in einem kupfernen Cylinder (mit Rückflusskühlung), in welchem das Diphenylamin gekocht wurde[1]).

Das benutzte Thermometer mit Stickstofffüllung war mit einem von der phys. techn. Reichsanstalt Charlottenburg geprüften Normalthermometer verglichen worden. Es tauchte bei allen Versuchen bis zur nämlichen Tiefe in den Erhitzungsapparat.

2. Es wurde nun folgendermassen verfahren:

Nachdem das Reservoir *A* (Fig. 2) mit vollkommen trockenem AsH_3 oder Gemischen dieses Gases mit anderen Gasen gefüllt worden war, wurde es in einen Wasserbehälter getaucht, dessen Temperatur (bis auf 0·1°) bestimmt wurde. Sodann erfolgte die kathetometrische Druckbestimmung (bis auf $^1/_{50}$ mm).

Der Hahn *F* wurde nun geschlossen und *A* in dem kupfernen Cylinder erhitzt.

---

[1]) Siehe Fig. 14: Studien zur chemischen Dynamik. S. 43.

Nach einer bestimmten Zeit (t) wurde A aus dem Cylinder genommen und nach vorläufiger Abkühlung wieder in den Wasserbehälter gesetzt.

Druck und Temperatur wurden aufs neue ermittelt. Bekanntlich verläuft die Reaktion monomolekular, und berechnet sich der Geschwindigkeitskoëffizient nach:

$$k = \frac{1}{t}\, l . \frac{p_0}{3p_0 - 2p_t},$$

worin t die Erhitzungszeit, p_0 der Anfangsdruck, p_t der Druck nach der Zeit t ist.

C. Vorversuche.

Die Untersuchungen von van't Hoff[1]), Victor Meyer[2]), Krause, Askenasy[3]), Kooy[4]), Gautier und Hélier[5]), Berthelot[6]) haben gezeigt, dass die Reaktionsgeschwindigkeit von Gasen in hohem Masse abhängig ist von der Beschaffenheit der Gefässwand. So ist z. B. die Zersetzungsgeschwindigkeit des Arsen- und Phosphorwasserstoffs in Gefässen, welche schon während längerer Zeit hohen Temperaturen ausgesetzt gewesen sind, um viele Male grösser, als in solchen, welche weniger lang zu derartigen Versuchen benutzt worden sind.

So fand Kooy z. B. für Phosphorwasserstoff:

In einem wenig benutzten Gefässe: $k = 0{\cdot}0023$
„ „ lange Zeit „ „ $k = 0{\cdot}0064$.

Ausserdem habe ich in einer früheren Abhandlung[7]) gezeigt, dass, wenn Arsenwasserstoff in einem neuen gläsernen Gefäss erhitzt wird, die Zersetzungsgeschwindigkeit erst dann konstant wird, wenn die Gefässwand sich vollständig mit Arsen bedeckt hat. So lange, wie dieses nicht der Fall ist, steigt die Geschwindigkeit fortwährend.

Folgende Daten belegen dieses Verhalten:

Tabelle 3.

Neues Glasgefäss.

Zeit in Stunden t	Druck in mm p	Geschwindigkeitskonstante k
0	744·94	—
3·5	779·75	0·0122

[1]) l. c. S. 45.
[2]) Lieb. Ann. **264,** 85; Naturwissenschaftliche Rundschau **6,** 349.
[3]) Lieb. Ann. **269,** 49.
[4]) l. c.
[5]) Compt. rend. **122,** 566 (1896).
[6]) Compt. rend. **125,** 271 (1897).
[7]) Diese Zeitschr. **20,** 303.

Zeit in Stunden t	Druck in mm p	Geschwindigkeitskonstante k
4·5	792·05	0·0130
6·5	817·87	0·0146
7·5	829·72	0·0149
9	847·99	0·0156
10·5	865·84	0·0162
12	880·89	0·0164
15	912·62	0·0173

Die Gefässwand hatte sich vollständig mit Arsen bedeckt. Der Apparat wurde evakuiert und aufs neue mit Arsenwasserstoff gefüllt, sodann wurde die Erhitzung fortgesetzt.

Tabelle 4.

Zeit in Stunden t	Druck in mm p	Geschwindigkeitskonstante k
0	733 32	—
5·5	805·78	0·0174
6·5	818·11	0·0177
8	835·34	0·0177
9·5	850·15	0·0175

Der Wert von k ist jetzt thatsächlich konstant geworden.

Aus dem bis dahin mitgeteilten ergiebt sich nun von selbst, wie man zu verfahren hat, um vollständig vergleichbare Resultate zu erhalten.

Die Erhitzung des AsH_3 oder Mischungen dieses Gases wurden stets in Gefässen ausgeführt, deren Wand durch vorangehende nicht zu lange Erhitzung ($\pm$ 10 Stunden) mit Arsenicum überzogen worden war.

Sobald der Wert von k sich konstant zeigte, wurde der Apparat an der Luftpumpe ausgepumpt und nach neuer Füllung mit dem betreffenden Gase zur definitiven Messung benutzt.

Die Erhitzungen mit dem Gase für sich, resp. den Gasgemischen wurde nicht zu lange fortgesetzt, zur Vermeidung einer Änderung der Beschaffenheit der Gefässwand[1]).

[1]) Es scheint ein gewisser Widerspruch zu bestehen zwischen der Thatsache, dass der Wert von k konstant wird, sobald die Gefässwand sich mit Arsen bedeckt hat, und der Beobachtung, dass sehr lange fortgesetztes Erhitzen diesen Wert wiederum erhöht. Es muss somit nach der Periode des Konstantbleibens wiederum eine solche eintreten, wo der Wert von k ansteigt.

Nur sehr ausgedehnte Untersuchungen über den rätselhaften Einfluss der Gefässwand bei Gasreaktionen können hierüber vielleicht Aufschluss geben. Vergl. u. a. Bodenstein, diese Zeitschr. **22.** 1.

D. Definitive Versuche.

1. Der Einfluss des Wasserstoffs auf die Zersetzungsgeschwindigkeit des Arsenwasserstoffs.

Dass der Wasserstoff keinen grossen Einfluss auf die betreffende Geschwindigkeit ausüben wird, könnte schon aus den früher ausgeführten Untersuchungen hergeleitet werden.

Wäre ein deutlich ausgeprägter Einfluss vorhanden, so würde man bei den einfachen Bestimmungen der Zersetzungsgeschwindigkeit keinen konstanten Wert für k erhalten, da während der Reaktion freier Wasserstoff gebildet wird.

So lässt sich Kooys Untersuchungen[1]) annähernd folgendes entnehmen:

Tabelle 5.

°/₀ PH_3	°/₀ H_2	Geschwindigkeitskonstante
88	12	0·00237
76	24	0·00236
54	46	0·00241
46	54	0·00254
38	62	0·00252
32	68	0·00262

Hierbei müssen wir die Frage unbeantwortet lassen, ob die Steigung auf 0·00252, bezw. 0·00262 ganz der langen Erhitzungszeit (resp. den Änderungen in der Beschaffenheit der Gefässwand) zuzuschreiben ist, oder ob auch die grosse Menge freien Wasserstoffs in dem Gasgemische Einfluss übt.

Es schien mir darum die Bestimmung der Zersetzungsgeschwindigkeit von AsH_3, dem eine grosse Menge freier Wasserstoff zugemischt war, nicht überflüssig.

Nachstehende Tabelle giebt die Versuchsdaten mit reinem AsH_3.

Tabelle 6.

AsH_3 für sich.

Zeit in Stunden t	Druck in mm p	Geschwindigkeitskonstante k
0	721·22	—
x	822·40	—
$x + 1·5$	871·89	0·0613
$x + 3$	912·16	0·0615
$x + 4·25$	939·85	0·0616
		Mittel k = 0·0615

[1]) Diese Zeitschr. **12**, 155 (1893).

Da während der ersten Erhitzungsperiode eine kleine Störung in der Erhitzung eintrat, wurde das zu dieser Periode gehörige t als unbekannt angenommen.

Wir erhalten dann die Gleichungen:

$$k = \frac{1}{x} l \cdot \frac{p_0}{3p_0 - 2p_x} \quad \text{und} \quad k = \frac{1}{x + t_1} l \cdot \frac{p_0}{3p_0 - 2p_{x+t_1}}.$$

Hierin ist t_1 die Zeit, während welcher die Erhitzung nach dem Zeitpunkte x stattgefunden hat.

Eliminieren wir x, so ergiebt sich:

$$k = \frac{1}{t_1} l \cdot \frac{2p_0 - 2p_x}{3p_0 - 2p_{x+t_1}}.$$

Mit Hilfe dieser Gleichung ist k in Tabelle 6 berechnet worden. Nach den Messungen, welche in dieser Tabelle angeführt sind, wurde in der früher beschriebenen Weise der Apparat leergepumpt und mit einem Gemische von Arsenwasserstoff und Wasserstoff beschickt.

Tabelle 7 giebt die Resultate der Messungen:

Tabelle 7.

$AsH_3 + H_2$.

Druck des Wasserstoffs 335·60 mm.

Zeit in Stunden	Druck des Gemisches in mm	Druck des AsH_3 in mm	Geschwindigkeitskonstante
t	P	p	k
0	713·64	378·04	—
x	765·46	429·86	—
$x + 1·5$	791·91	456·31	0·0620
$x + 3$	813·15	477·55	0·0618
		Mittel k =	0·0619

Dass die Gefässwand keine nennenswerte Änderung erlitten hatte, zeigte ein nachheriger Kontrollversuch, welcher für AsH_3 0·0606 ergab.

Tabelle 6 und 7 zeigen demnach aufs deutlichste, dass der Wasserstoff keinen Einfluss auf die Zersetzungsgeschwindigkeit des AsH_3 ausübt.

2. Der Einfluss des Stickstoffs auf die Zersetzungsgeschwindigkeit des Arsenwasserstoffs.

Der Gang der Versuche war hier der nämliche wie beim Studium des Einflusses des Wasserstoffs. Ich kann mich somit auf Mitteilung der Ergebnisse beschränken.

Tabelle 8.

AsH_3 für sich.

Zeit in Stunden t	Druck in mm p	Geschwindigkeitskonstante k
0	728·78	—
2·25	793·72	0·0378
4	836·51	0·0380
5·5	867·48	0·0378
7	894·10	0·0375
8·5	916·50	0·0370
		Mittel k = 0·0376

Tabelle 9.

$AsH_3 + N_2$.

Druck des Stickstoffs 384·07 mm.

Zeit in Stunden t	Druck des Gemisches in mm P	Druck des AsH_3 in mm p	Geschwindigkeits-konstante k
0	718·37	334·30	—
2·5	751·78	367·71	0·0387
4	766·55	382·48	0·0369
5·5	782·50	398·43	0·0382
7	793·21	409·14	0·0368
8·5	806·80	422·73	0·0385
			Mittel k = 0·0378

Den Tabellen 8 und 9 entnehmen wir somit das Resultat, dass auch die Gegenwart des Stickstoffs keinen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit des AsH_3 ausübt.

E. Ergebnisse dieser Arbeit.

Aus den Arbeiten von Menschutkin und Carrara war hervorgegangen, dass die Geschwindigkeit einer selben Reaktion, welche in verschiedenen indifferenten flüssigen Medien verläuft, sich in hohem Grade mit dem Charakter des Mediums ändert. Bei der vorliegenden Untersuchung galt es, die Frage zu ermitteln, inwiefern ein derartiger Einfluss besteht beim Verlaufe einer selben Gasreaktion in verschiedenen indifferenten gasförmigen Medien.

Die Versuche haben ergeben, dass die Zersetzungsgeschwindigkeit des Arsenwasserstoffs (bei 310°) durch die Gegenwart von Wasserstoff oder Stickstoff nicht beeinflusst wird; dieses Resultat ist in Überein-

stimmung mit den Erwartungen, welche Nernst ausgesprochen hat[1]): „die wahrscheinlichste Annahme ist wohl vorläufig bis zur experimentellen Entscheidung der Frage, dass indifferente Gase auf die Reaktionsgeschwindigkeit ohne Einfluss sind".

In einer späteren Abhandlung hoffe ich, noch einiges über die betreffende Reaktion in anderen indifferenten Gasmedien mitzuteilen.

Anhang.

Bei den Vorversuchen[2]) war beobachtet worden, dass der Arsenwasserstoff in neuen gläsernen Gefässen, deren Innenwand vorher gereinigt worden war, sich am Anfang der Erhitzung viel langsamer zersetzte, als wenn die Gefässe ohne weitere Manipulationen in Gebrauch gesetzt wurden.

Es drängt sich nun die Frage auf, ob die Reaktion (bei 310°) nicht merklich verzögert werden kann mittels besonderer sorgfältiger Reinigung der Gefässwände.

Zwecks näherer Untersuchung wurde ein neues Gefäss aus dem Rohre geblasen, aus welchem auch das Reservoir gemacht war, welches bei dem Versuch auf Seite 491 zur Verwendung kam. Das neue Gefäss wurde mehrmals mit frischen Mengen Königswasser ausgekocht, sodann mit Wasser, Alkohol und Äther gereinigt.

Hierauf erhitzte man das Gefäss ziemlich stark, pumpte es leer und füllte es mit trockner Luft, welche einige Male erneuert wurde.

Es fand nun die Füllung mit Arsenwasserstoff statt, welcher Erhitzung in gewöhnlicher Weise folgte.

Nachstehende Tabelle enthält die diesbezüglichen Daten:

Zeit in Stunden t	Druck in mm p	Geschwindigkeitskonstante k
0	728·21	—
3	731·66	0·00138
4·5	733·30	0·00136
5·5	733·30	0·00000

Es zeigt sich, dass infolge der sehr sorgfältigen Reinigung der Gefässwand die Reaktionsgeschwindigkeit (von $\pm$ 0·0122 auf 0·00137) um etwa 90 % herabgesetzt worden ist. In der letzten Stunde der Erhitzung konnte, wie die Tabelle zeigt, keine Druckänderung konstatiert werden.

---

[1]) Theoret. Chemie, Seite 454.

[2]) Siehe Seite 490.

Zur näheren Kontrolle[1]) wurde das Gasreservoir mit der Kapillare (Fig. 2) unter Kupfersulfatlösung abgeschnitten und die Menge des noch vorhandenen Arsenwasserstoffs durch Absorption bestimmt, unter Beachtung von Barometerhöhe und Temperatur[2]).

Es war thatsächlich nur eine geringe Menge (± 1·4 %) zersetzt worden.

---

[1]) Es könnte der stationär gebliebene Druck etwa einer Verstopfung der Kapillare zugeschrieben werden.

[2]) Auch die Menge des freien Wasserstoffs am Anfange des Versuches wurde in Rechnung gezogen.

Amsterdam, Chemisches Universitätslaboratorium,
Dezember 1897.

Messungen der elektrischen Leitfähigkeit an verdünnten Lösungen bei Temperaturen bis 100°.

Von

R. Schaller.

(Mit 3 Figuren im Text.)

Inhalt: Einleitung. — I. Versuchsanordnung. — II. Messungen. 1. Wasser. 2. Anorganische Salze, Salzsäure und Natronlauge. 3. Organische Säuren und ihre Natriumsalze. — Zusammenfassung.

Einleitung.

Die Messung der elektrischen Leitfähigkeit ist seit den fruchtbaren Arbeiten Kohlrauschs, Ostwalds, Arrhenius' u. a. ihrer leichten und genauen Ausführbarkeit wegen eine der am häufigsten benutzten Methoden geworden, mit Hilfe deren man sich über chemische Reaktionsfähigkeit und andere wichtige Eigenschaften der Elektrolyte Aufschluss zu verschaffen sucht. Ein äusserst reiches Material ist deshalb gesammelt worden, das sich aber meist nur auf Temperaturen von 18° und 25° bezieht. Da die Kenntnis dieser Eigenschaften für höhere Wärmegrade ebenfalls von grossem Werte ist, untersuchte Arrhenius[1]) den Einfluss der Temperatur auf den Dissociationsgrad an einer Anzahl als Typen zu betrachtender Stoffe, indem er deren Leitfähigkeit bei 18 und 52° ermittelte, nachdem schon vorher Kohlrausch die Temperaturkoëffizienten verschiedener Elektrolyte innerhalb engerer Temperaturgrenzen bestimmt hatte. Messungen in noch weiterem Umfange, bis 100°, machte Krannhals[2]) an einigen anorganischen Stoffen. Dann würde die Leitfähigkeit einer Anzahl organischer Säuren von Schröder[3]), Rudolphi[4]), Euler[5]), und Baur[6]) zwischen 0 und 50° gemessen. Krannhals konnte nur mit konzentrierteren Lösungen genaue Messungen bei 100° anstellen; bei höheren Verdünnungen wurden die Versuchsfehler, die in der Hauptsache durch die zu grosse Löslichkeit des Glases des benutzten Widerstandsgefässes bei höheren Temperaturen und durch die Absorption an den Elektroden bedingt waren, zu bedeutend. Aus

---

[1]) Diese Zeitschr. **4**, 96.
[2]) Diese Zeitschr. **5**, 250.
[3]) Diese Zeitschr. **16**, 72.
[4]) Diese Zeitschr. **17**, 385.
[5]) Diese Zeitschr. **21**, 257.
[6]) Diese Zeitschr. **23**, 409.

den gleichen Gründen führten Schröder, Rudolphi u. s. w. ihre Versuche nur bis 50° durch. Sonst sind Messungen in grösserem Umfange bei höheren Temperaturen meines Wissens nicht gemacht worden. Herr Dr. Paul veranlasste mich deshalb zu Versuchen, Leitfähigkeitsmessungen mit grösserer Genauigkeit auch an verdünnten Lösungen bis zum Siedepunkte des Wassers auszuführen, die besonders deshalb von Wert sein würden, als es eine Anzahl Elektrolyte giebt, die bei gewöhnlicher Temperatur so wenig in Wasser löslich sind, dass genaue Messungen an ihnen ausgeschlossen sind, während sie sich bei höheren Temperaturen viel mehr lösen und dann gut gemessen werden könnten.

I. Versuchsanordnung.

Als eine der Hauptursachen, die die Ausführung von Leitfähigkeitsversuchen bei Temperaturen nahe dem Siedepunkte des Wassers in hohem Masse unsicher machen, wird, wie oben schon erwähnt, die zu grosse Löslichkeit des Glases der Widerstandsgefässe bei solchen Temperaturen angesehen. Hierdurch wird in stark verdünnten Lösungen die relative Zahl der Molekeln vermehrt, und die Messungen fallen infolgedessen — wenigstens bei Neutralsalzen — zu hoch aus. Um diese Fehlerquelle auszuschliessen, wurde von Herrn Dr. Paul ein Widerstandsgefäss aus Platin konstruiert, das ich zu meinen Messungen benutzte. Es besteht aus einem mehr hohen als breiten Platintiegel, dessen Rand drei kleine Vorsprünge nach oben zeigt, durch welche ein sich immer gleichbleibendes Auffliegen des Deckels erzielt wird. Letzterer ist ebenfalls aus Platin gefertigt und liegt durch seinen übergreifenden Rand, der durch drei Einschnitte federnd gemacht worden ist, dem Tiegel fest an. Er ist mit einer Brücke aus dickem Silberblech verstärkt, so dass die Möglichkeit des Verbiegens während des Gebrauches nicht zu befürchten ist. Auf dem Verstärkungsblech sind senkrecht zum Deckel zwei kleine solide silberne Röhrchen von 1 cm Höhe aufgelötet, die zur Befestigung der Elektroden dienen. In diese Röhrchen sind mit Hilfe von Kautschukschlauch zwei gut passende Glasröhrchen fest eingefügt, welche, um ein Hindurchgleiten zu verhindern und ein besseres Sitzen zu erzielen, oben etwas aufgeblasen sind. In diese sind wieder mit Kautschukschlauch die Elektrodendrähte, die einen Durchmesser von 1·5 mm haben und aus Platin bestehen, von unten so weit eingeschoben, dass sie noch 1 cm aus dem oberen Ende der Glasröhrchen herausragen. Dort sind sie eckig gefeilt und durch kleine Messingschrauben mit Hilfe von dazwischengelegten Bleiklötzchen an einen Steg aus dickem Porzellan gepresst. Erst hierdurch wird ein genügendes Fest-

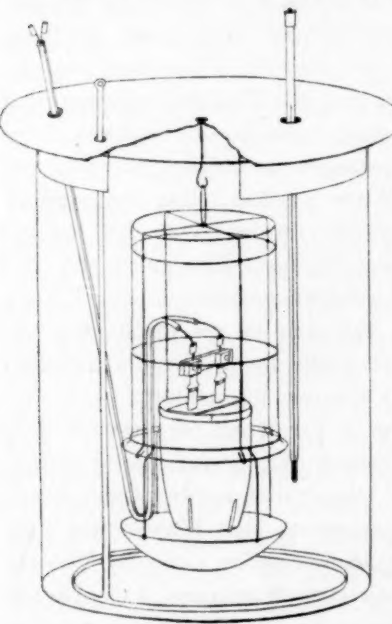
sitzen der Elektroden erzielt. Diese tauchen senkrecht in die Flüssigkeit ein, damit etwa sich bildende Dampfbläschen leicht abgleiten können. Auf die Enden der Drähte sind mit Kautschukschlauch kurze Stücken Glasrohr befestigt, die Quecksilber enthalten, darein die Enden der Leitungsdrähte gelegt werden.

Da die Elektrodendrähte innerhalb des Gefässes vollkommen frei liegen, also, wenn sich Lösung zwischen ihnen befindet, auch noch als Elektroden wirken, müssen sie, damit man eine konstante Kapazität bekommt, immer gleich weit in die Lösung tauchen. Dies wurde dadurch erreicht, dass immer die gleiche Menge Lösung (44·7 ccm) hineinpipettiert und der Deckel, wie schon oben bemerkt, immer an derselben Stelle und in derselben Weise aufgesetzt wurde. Die Kapazität der Elektroden wurde mit $^1/_{50}$-norm. Kaliumchloridlösung bestimmt, dadurch also, dass 44·7 ccm davon in das Gefäss hineinpipettiert wurden. Hierdurch wurde aber nur die bei gewöhnlicher Temperatur (25°) erhalten. Mit steigender Temperatur dehnt sich die Flüssigkeit aus, die Drähte tauchen weiter in diese hinein, und die Elektrodenflächen sind also vergrössert. Deshalb musste sie auch noch für die anderen Temperaturen, bei denen Leitfähigkeitsmessungen ausgeführt wurden, bestimmt werden, was für 99° in der Weise geschah, dass bei gewöhnlicher Temperatur 44·7 ccm hineinpipettiert wurden, vermehrt um die Volumzunahme, die diese Flüssigkeitsmenge beim Erwärmen von 25° auf 99° erfahren würde, wenn der Ausdehnungskoëffizient der Lösung gleich dem des reinen Wassers wäre, was man ja bei verdünnten Lösungen mit genügender Genauigkeit annehmen kann. Für die zwischen 25 und 99° liegenden Temperaturen wurde sie interpoliert.

Das Gefäss wurde für die Versuche in der Weise hergerichtet, dass es nach mehrmaligem Ausspülen, mit reinem Wasser vollständig gefüllt, auf dem Wasserbade eine halbe Stunde lang erhitzt wurde. Dann wurde der Deckel mit den Elektroden abgenommen, das Wasser aus dem Tiegel entfernt und die noch anhängenden Tropfen auf dem Wasserbade abgedunstet. Die Elektroden trockneten in wenigen Augenblicken von selbst, während die auf der Unterseite des Deckels hängenden Wassertropfen mit Fliesspapier fortgenommen wurden.

Die ersten Versuche führte ich nun möglichst nahe dem Siedepunkte des Wassers, bei 99°, aus. Als Bad diente eine 5 % Kochsalzlösung, die in einem geräumigen Topfe mit Gas geheizt und mit Hilfe eines kleinen Motors durch eine Schaufelwelle in beständiger, ziemlich starker Bewegung gehalten wurde. Eine Schicht Paraffin verhinderte ein Verdampfen des Wassers in wirksamer Weise. Die Temperatur

wurde durch einen grossen Thermoregulator nach **Ostwald** konstant gehalten. In diesem Bade hing ein Gefäss aus Kupferblech, so gross, dass das Widerstandsgefäss, welches zu drei Vierteln seiner Höhe in Wasser tauchte, darin gerade Platz fand. An den Seiten waren zwei Stutzen aus Kupferblech angelötet, durch welche die Leitungsdrähte mit Glasröhren isoliert geführt wurden. Bedeckt wurde es mit mehreren grossen Uhrgläsern. Um die Wärmeableitung aus dem Inneren so gering wie nur möglich zu machen, ragte der Rand nicht mehr als 2 cm aus der Kochsalzlösung heraus; aber trotzdem war es nicht möglich, die Temperatur im Inneren des Kupfereinsatzes derjenigen der Badflüssigkeit gleichzumachen; erstere war gegen 0·5° niedriger und dazu noch beträchtlichen Schwankungen unterworfen, so dass auch von der Anbringung einer Korrektur abgesehen werden musste.


Fig. 1.

Es musste nun die Wärmeableitung noch weiter eingeschränkt werden, was ich dadurch erreichte, dass ich den Einsatz mit einer Messingverschraubung mit Asbestdichtung luftdicht verschloss, wonach er vollständig in die Badflüssigkeit versenkt werden konnte, so dass nur noch die beiden Stutzen, die die Leitungsdrähte bargen, herausragten.

Diese Anordnung zeigte sich brauchbar, war aber sehr wenig handlich und sehr zeitraubend zu bedienen, und das grosse Bad verbrauchte zur Heizung grosse Mengen Gas. Ich versuchte deshalb, den ganzen Apparat zu verkleinern, wobei vor allem der Kupfereinsatz zu beseitigen war. Dies erreichte ich dadurch, dass ich das Widerstandsgefäss in einem der Taucherglocke nachgebildeten Gefässe in die Badflüssigkeit hing. Hierzu mussten alle Gefässe bis auf das Widerstandsgefäss aus durchsichtigem Materiale, aus Glas gefertigt werden, damit der Stand des Wassers in der Glocke beobachtet werden konnte. Der ganze Apparat, wie er sich schliesslich zu den Versuchen geeignet erwies, wird durch die nebenstehende Figur veranschaulicht.

Er besteht aus folgenden Teilen:

1. Als **Bad** dient ein grosses Becherglas von 25 cm Höhe und 15 cm Durchmesser, das mit Wasser gefüllt ist und auf einem Dreifuss durch eine untergestellte Gasflamme geheizt wird.

2. Ein **Rührer**, aus einem ringförmig gebogenen Messingstreifen, der durch einen Motor gehoben und gesenkt wird, sorgt für genügenden Ausgleich der Temperatur im Wasser.

3. Ein **Deckel**, aus starkem Messingblech, der mit geeigneten Öffnungen für Rührerstange, Leitungsdrähte, Thermometer u. s. w. versehen ist, verhindert zu starke Verdampfung. Ihm ist ein breiter Rand aufgelötet, der sich dicht der inneren Wand des Becherglases anschmiegt, wodurch ein sicheres Sitzen des Deckels bewirkt wird. In der Mitte, auf seiner Unterseite, trägt er einen Haken, an dem

4. die **Glocke** aufgehängt wird. Diese besteht aus einem kleineren Becherglase, das eine Drahtumschnürung erhalten hat, die oben, d. h. am Boden des Becherglases, eine Öse besitzt, mit der die Glocke in den Haken des Deckels gehängt wird. Um ein stabiles, ruhiges Hängen der Glocke im Wasser zu ermöglichen, ist sie mit einem

5. schweren Bleiblock versehen, der zugleich als **Tisch** für das Widerstandsgefäss dient. Er wird mit Hilfe eines offenen, durch einen Haken verschliessbaren Drahtringes, der über den aufgeworfenen Rand des kleinen Becherglases gelegt wird, an diesem befestigt. Tisch und Drahtring sind durch Drähte verbunden, deren Länge so gewählt ist, dass, wenn Tisch und Widerstandsgefäss mit der Glocke verbunden sind, das letztere zur Hälfte in sie hineinragt.

6. Die **Leitung** vom Widerstandsgefäss durch das Wasser nach aussen ist durch zwei *V*-förmig gebogene Glasröhren gelegt, deren längere Schenkel durch eine Öffnung des Deckels gehen, während die kürzeren in die Glocke hineinragen. Ihre Biegung ist mit Quecksilber ausgefüllt, das die Verbindung mit den Kupferdrähten der beiden Schenkel herstellt. Sie sind mit einander fest verbunden, und die Drahtenden, die aus den kürzeren Schenkeln herausragen, sind so gebogen, dass sie zu gleicher Zeit bequem in die Quecksilbernäpfchen des Widerstandsgefässes gelegt werden können. An ihrer Biegung liegen sie dem Bleitische auf.

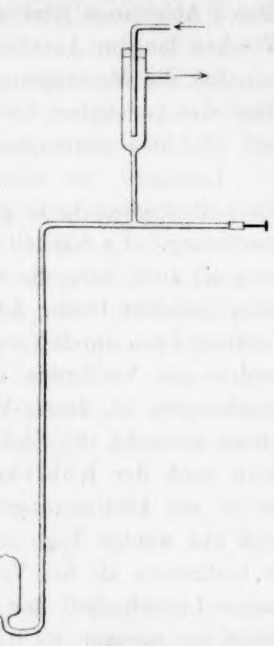
Die verschiedenen Teile werden auf folgende Weise zusammengesetzt: Das Widerstandsgefäss wird auf den Bleitisch gestellt, die Leitungsdrähte werden aufgesetzt, und dann wird die Glocke übergestülpt und durch den Ring mit dem Bleiblocke befestigt. Dann werden die Drähte durch die hierzu bestimmte Öffnung des Deckels gesteckt und die Glocke

an letzterem aufgehängt. Nachdem noch die Rührerstange in die entsprechende Öffnung des Deckels gebracht ist, wird die Glocke in das Bad versenkt und der Deckel aufgelegt. Nun wird die Rührvorrichtung mit dem Motor verbunden, ein Thermometer so weit in die Badflüssigkeit versenkt, dass sein Quecksilbergefäss dicht neben das Widerstandsgefäss kommt. Schliesslich werden die Leitungsdrähte des Apparates mit der aus dickem, kupfernem Kabeldraht bestehenden Leitung nach den Messapparaten verbunden.

Nahe dem Siedepunkte, wo der Dampfdruck des Wassers den Atmosphärendruck beinahe erreicht, ist der grösste Teil der unter der Glocke eingeschlossenen Luft durch Wasserdampf verdrängt. Durch kleine Temperaturerniedrigungen wird der Dampfdruck stark erniedrigt, grosse Mengen Dampf verdichten sich, und das dadurch in die Glocke eindringende Wasser kann das Widerstandsgefäss leicht überschwemmen. Um dies schnell und bequem verhindern zu können, ist in die Glocke ein Glasrohr eingeführt, das, nur wenig in jene hineinragend, zu einer kurzen Spitze ausgezogen ist; in der Höhe des Deckels ist es rechtwinklig umgebogen und liegt diesem mit dem einen Schenkel auf. Der Bequemlichkeit wegen ist es mit einem Kautschukschlauch versehen. Wenn nun der Wasserstand in der Glocke eine Gefahr bringende Höhe erreicht hat, wird so lange Luft eingeblasen, bis der normale Stand wieder erreicht ist. Bei einiger Übung ist dies jedoch nur dann nötig, wenn die Glocke aus dem heissen Bade herausgenommen wird.

Das benutzte Thermometer war in Zehntelgrade geteilt und mit einem Normalthermometer der Reichsanstalt verglichen worden. Für den herausragenden Quecksilberfaden wurden nach einer dem Normalthermometer beigegebenen Formel Korrekturen angebracht. Die Messungen wurden nach der Kohlrauschschen Telephonmethode ausgeführt, und zwar zuerst bei 25°, dann zwischen 40° und 90° in Abständen von je 10°, bei 99° und schliesslich wieder bei 25°, um gewiss zu sein, dass sich die Lösung während des Erhitzens nicht geändert hatte. Geheizt wurde der Apparat mit einem Fletcherbrenner, während die Versuchstemperatur mit einem Bunsenbrenner, dessen Gasverbrauch durch eine Klemmschraube am Gasschlauch geregelt wurde, auf $^1/_{10}{}^0$ eingehalten wurde, was nach einiger Erfahrung, wenn das Wasser kräftig genug durch einander gerührt wurde, ohne Mühe gelang. Für längeres Arbeiten bei derselben Temperatur stellte ich mir einen Thermoregulator her, wie ihn nachstehende Figur zeigt. Die Kugel ist mit Quecksilber gefüllt, über dem sich ein Tropfen einer Mischung von Wasser mit wenig Alkohol sich befindet. Mit dem horizontalen Teile liegt er dem

Deckel auf. Am Ende dieses Stückes ist eine Schraube angebracht, mittels deren die Quecksilberoberfläche genau eingestellt werden kann. Ein merkliches Verdampfen des Quecksilbers ist nicht zu befürchten, da derjenige Teil desselben, über den das Gas streicht, die Temperatur der umgebenden Luft hat. Die Temperatur von 99° konnte bei gutem Rühren auf weniger als 0·05° konstant gehalten werden. Die Abhängigkeit des Regulators vom herrschenden Luftdruck fällt nicht ins Gewicht, da er nur verhältnismässig kurze Zeit zu funktionieren hat. Für Versuche, die, von niederen zu höheren Wärmegraden fortschreitend, gemacht wurden, fand er keine Verwendung, weil für die kurze Zeit — bei höherer Temperatur war infolge der vergrösserten Diffusionsgeschwindigkeit konstantes Tonminimum in höchstens 10 Minuten erreicht — das Regulieren mit der Klemmschraube bequemer war.


Fig. 2.

Bei Benutzung des Widerstandsgefässes, dessen Elektroden ziemlich gross waren (6·25 qcm), zeigte sich, dass sich die Messungen an Neutralsalzen in stark verdünnten Lösungen bei höheren Temperaturen anfangs durchaus nicht exakt machen liessen. Nach dem Erhitzen der Salzlösung hatte die molekulare Leitfähigkeit bei 25° gegen die erste Messung um 3—5% zugenommen. Eine Aufnahme löslicher Bestandteile aus dem zur Befestigung der Elektroden im Deckel verwendeten Kautschuk oder Glase konnte wenigstens nicht als alleinige Ursache dieser Erscheinung angesehen werden; denn, wie sich später an besser stimmenden Messungen sehen liess, nahm die Leitfähigkeit schon von 40° an zuviel zu, also bei einer Temperatur, da sich sicher am Deckel noch nicht so viel Wasserdampf kondensiert hatte, dass die Tropfen wieder in die Lösung zurückgeflossen sein konnten. Der Grund der Verunreinigung musste also hauptsächlich in den Elektroden gesucht werden. In der That zeigte es sich, dass nach längerer Zeit — es waren vier Wochen lang täglich Messungen bei höheren Temperaturen ausgeführt worden — der Fehler geringer wurde und schliesslich auf 1·0—1·5% herabging. Da hatte aber auch die Platinierung der Elektroden so gelitten, dass das Tonminimum bei Stöpselung kleiner Wider-

stände kaum noch zu finden war. Es machte sich also eine Neuplatinierung nötig, die diesmal schwächer ausgeführt wurde als das erste Mal. Aber auch jetzt zeigte sich dieselbe Erscheinung; erst nach drei Wochen langem Auswaschen mit destilliertem Wasser im heissen Bade konnten die Messungen an verdünnten Lösungen so ausgeführt werden, dass ihre molekulare Leitfähigkeiten bei 25° vor und nach dem Erhitzen auf 1 % übereinstimmten.

Lösungen von Salzsäure zeigten das entgegengesetzte Verhalten: die Leitfähigkeit hatte gegen die erste Messung bei 25° um 1·5 % abgenommen. Es handelt sich hier offenbar um Neutralisationserscheinungen; auch kann die schon von Kohlrausch beobachtete Absorption oder vielleicht besser Adsorption an den Elektroden eine Rolle spielen. Letztere kann durch Vergrösserung der Flüssigkeitsmenge, die den Elektroden zur Verfügung steht, eingeschränkt werden, oder, was dem gleichwertig ist, durch Verkleinerung der Elektroden. Letzteres Mittel wurde versucht, die Elektroden wurden bis auf 1·2 qcm vermindert und dann nach der Kohlrauschschen Methode[1]) unter Zusatz von Bleiacetat zur Platinierungsflüssigkeit platiniert. Das Auswaschen nahm jetzt nur wenige Tage in Anspruch, und das Tonminimum war besser zu bestimmen als bei Verwendung der grossen Elektroden. Die molekulare Leitfähigkeit der Salzsäure nahm jetzt während der Versuchsdauer um weniger als 0·5 % ab, und auch die Zunahme der Leitfähigkeit der Neutralsalze betrug kaum mehr als 0·5 %.

Ein Verdampfen der zu untersuchenden Flüssigkeit kann nicht in hohem Masse stattfinden, da der Deckel des Widerstandsgefässes gut schliesst, und der Verdampfungsraum im Inneren nur klein ist. Überdies befindet sich das Ganze während des Versuches im dampfgesättigten Raume.

Nachdem sich herausgestellt hatte, dass die Beschaffenheit der Elektroden einen sehr grossen Einfluss auf die Genauigkeit der Messungen bei höheren Temperaturen ausübt, untersuchte ich, wie sich ein gutes Glas verhält. Es wurde zu diesem Zwecke eine $^1/_{1024}$-normale Kaliumchloridlösung, eine Salzsäurelösung von der gleichen Konzentration und Wasser im Platingefäss gemessen, in das Scherben von Jenaer Geräte-Glas (Schott und Gen.) gebracht wurden, deren Oberfläche ungefähr so gross war, wie die Berührungsfläche des Widerstandsgefässes mit der Lösung. Die für Kaliumchlorid und Salzsäure gefundenen Werte waren kaum grösser als die Mittelwerte derselben Stoffe ohne Glaszusatz. Bei

[1]) Wied. Ann. 60, 315.

Wasser war der Einfluss allerdings merklich: es wurden gefunden für 99° anstatt $2{\cdot}9 \times 10^{-6}$ (ohne Glaszusatz): $3{\cdot}5 \times 10^{-6}$. Immerhin ergiebt sich, dass man auch mit Gefässen aus (gutem) Glas bis zu hohen Verdünnungen bei höheren Temperaturen ziemlich genaue Messungen machen kann. Kaliumchlorid und Salzsäure wurden noch direkt in einem Widerstandsgefäss, das ganz aus Jenaer Normalglas (mit rotem Streifen) hergestellt worden war, gemessen und damit ebenfalls die niedrigen Werte erzielt.

Die folgenden Versuche sind im Platingefäss ausgeführt worden, dessen Kapazität fast nach jedem Versuche neu bestimmt wurde. Dies war nötig, weil die Elektroden sich nur schwer ganz sicher befestigen liessen; doch waren die Abweichungen wochenlang nur ganz minimale. Die Zahlenreihen sind deshalb unter einander nicht ganz sicher vergleichbar, die Fehler können aber nur geringe sein. Die Zahlen derselben Versuchsreihe, die den verschiedenen Temperaturen entsprechen, können dagegen nicht von einer Änderung der Kapazität beeinflusst sein.

II. Messungen.

1. Wasser.

Das zu den Lösungen benutzte Wasser wurde aus einem grossen Kupferkessel mit Zinnschlange von gewöhnlichem Leitungswasser destilliert, und zwar wurde es erst dann gesammelt, wenn seine Leitfähigkeit weniger als 2×10^{-6} betrug. Es wurde dann nach Angaben des Herrn Dr. Paul noch weiter gereinigt dadurch, dass 24 bis 36 Stunden lang ein Luftstrom durchgeleitet wurde, der erst eine Waschflasche mit Schwefelsäure, hierauf eine lange Säule Natronkalk, dann zwei Waschflaschen mit konzentrierter Natronlauge und schliesslich zwei solche mit reinem Wasser passieren musste, so dass er möglichst frei von CO_2 und NH_3 war. Die Leitfähigkeit sank infolgedessen auf 0·7 bis $0{\cdot}8 \times 10^{-6}$. Aufbewahrt wurde es in schon lange in Gebrauch befindlichen Glasflaschen von ca. 10 Litern Inhalt, indem eine Berührung mit kohlensäurehaltiger Luft durch vorgelegte Natronkalkröhren sorgfältig vermieden wurde. Trotzdem vergrösserte sich seine Leitfähigkeit in kurzer Zeit; indessen wurde kein Wasser benutzt, dessen Leitfähigkeit grösser als $1{\cdot}5 \times 10^{-6}$ war.

Zur Messung wurde das Wasser anfangs, wie oben angegeben, mit der auf das sorgfältigste gereinigten Pipette in das Widerstandsgefäss gebracht. Hierbei sanken aber die Werte für 25° nicht unter $1{\cdot}4 \times 10^{-6}$, trotzdem sie, im Glasgefäss gemessen, bei $0{\cdot}9 \times 10^{-6}$ lagen. Sie schwank-

ten überdies bei den vielen, unmittelbar hintereinander gemachten Versuchen bedeutend und lagen gewöhnlich bei 1·8 bis $1{\cdot}9 \times 10^{-6}$. Es wurde nun auf die grösste Genauigkeit verzichtet und das Widerstandsgefäss direkt aus der Vorratsflasche bis an die mit einer Marke bezeichnete richtige Stelle des Gefässes gefüllt. Die nun erhaltenen Zahlen fielen mit den im Glasgefäss gefundenen zusammen und blieben bei zahlreichen Versuchen konstant. Das Wasser verschlechtert sich also schon durch das Aufsaugen und Ausfliessenlassen aus einer mit aller Sorgfalt gereinigten Pipette sehr stark.

Nach längerem Auskochen des Gefässes mit den Elektroden gelang es, auch bei 99° die Leitfähigkeit längere Zeit konstant zu halten. Erst nachdem dies erreicht war, wurden die Messungen bei den verschiedenen Temperaturen ausgeführt. Die Resultate sind folgende:

Tabelle 1.

Spezifische Leitfähigkeit des Wassers.

(Alle Zahlen sind mit 10^{-6} zu multiplizieren.)

	I.	II.	III.	IV.
25°	1·02	0·99	0·96	0·98
40	1·36	1·32		
50	1·54	1·53		
60	1·79	1·72		
70	2·08	1·95		
80	2·30	2·18		
90	2·59	2·43		
99	2·89	2·62	2·47	2·56
25	1·19	1·10		

I und II sind zwei Reihen von Versuchen, die gute Resultate geliefert haben. III und IV wurden nur bei 25° und 99°, und zwar möglichst schnell hintereinander gemessen; die hierbei gefundenen Zahlen werden also der Wirklichkeit am besten entsprechen.

Wie man sieht, wächst die Leitfähigkeit mit steigender Temperatur annähernd proportional derselben, wie es für Lösungen vollständig dissociierter Stoffe zutrifft. Auch das oben gemessene Wasser muss man noch als eine Lösung, wenn auch äusserst verdünnte, ansprechen. Denn die eigene Leitfähigkeit des absolut reinen Wassers macht bei niederen Temperaturen nur einen geringen Bruchteil des oben gemessenen Wertes aus[1]). Da auch bei höheren Temperaturen keine Störung des linearen Verlaufes der Leitfähigkeitskurve aufzutreten scheint, muss eine (verdünnte) Lösung thatsächlich vorliegen. Denn, wie Kohl-

[1]) Kohlrausch und Heydweiller, Diese Zeitschr. **14**, 317.

rausch nachwies, nimmt die Leitfähigkeit des absolut reinen Wassers mit der Temperatur nicht linear, sondern stark beschleunigt zu. Der mittlere Temperaturkoëffizient, der sich nach der Formel $\beta = \frac{l_{99} - l_{25}}{l_{25}(99-25)}$ berechnet, beträgt für Versuch III: 0·0202. Er stimmt mit den Temperaturkoëffizienten verdünnter Salzlösungen überein; dagegen hat Kohlrausch für sein reines Wasser einen viel höheren Koëffizienten gefunden. Man ersieht also auch hieraus wieder, dass die Zunahme der Leitfähigkeit des gemessenen Wassers durch fremde Substanzen bedingt ist, dass es sich ganz wie eine verdünnte Lösung verhält.

2. Anorganische Salze, Salzsäure und Natronlauge.

Von anorganischen Salzen wurden Kaliumchlorid, Natriumchlorid, Natriumnitrat und Kaliumnitrat gemessen, und zwar in Verdünnungen von 256, 512 und 1024 Litern. Sie wurden als chemisch rein von Merck bezogen, und waren nochmals durch Fällen aus ihren konzentrierten Lösungen mit Alkohol umkrystallisiert worden. Die Messungen an Natriumchlorid wurden ausser mit dem so erhaltenen Präparat noch mit einem geschmolzenen gemacht; das Resultat war beide Male dasselbe.

Tabelle 2.

Molekulare Leitfähigkeit von *KCl*, *NaCl*, KNO_3 und $NaNO_3$.

	KCl			*NaCl*		
	256 Liter	512 Liter	1024 Liter	256 Liter	512 Liter	1024 Liter
25°	135·4	136·7	139·4	113·7	115·4	116·8
40	175·5	178·2	182·7	149·6	152·4	154·6
50	204·0	207·0	211·5	175·0	177·7	180·3
60	233·0	235·4	242·1	202·3	204·7	207·3
70	262·0	266·7	273·0	299·0	232·8	234·8
80	291·7	295·3	304·5	256·0	259·5	262·5
90	320·0	325·0	335·3	283·2	286·8	291·2
99	345·7	352·2	362·9	307·8	311·6	317·2
25	136·2	137·2	140·2	114·1	116·0	117·2
	KNO_3			$NaNO_3$		
25°	130·0	132·3	134·0	109·3	110·9	112·0
40	167·5	170·8	174·4	142·9	145·5	147·0
50	194·7	197·1	201·9	166·1	169·2	171·8
60	221·0	224·1	230·0	190·6	194·0	197·2
70	247·3	251·2	258·8	215·6	218·9	222·4
80	274·3	278·3	288·0	240·7	244·2	247·7
90	300·5	305·8	315·9	265·6	269·9	273·3
99	323·6	330·1	341·5	288·6	294·1	297·3
25	130·8	133·0	134·3	109·9	111·4	112·4

Wie man aus der Tabelle 2 ersieht, weichen die beiden bei 25° vor und nach dem Erhitzen gemachten Messungen höchstens um 0·7 % voneinander ab. Die Tabelle zeigt die direkt gefundenen Zahlen ohne Abzug der Leitfähigkeit des Wassers, und doch sind die für 25° angegebenen Werte im allgemeinen etwas niedriger, als die von Ostwald u. a. gefundenen. Die Versuche wurden sehr oft wiederholt, sowohl mit den grossen, als auch mit den kleinen Elektroden.

Anfangs wurden die Verdünnungen aus $^1/_{128}$-norm. Lösung, die ihrerseits durch Auflösen der nötigen Menge des Salzes in einem Liter Wasser erhalten wurde, in der Weise hergestellt, dass immer gleiche Teile Lösung und Wasser in vorher ausgedämpfte Kolben aus Jenaer Glas pipettiert wurden. Es wurde so aus $^1/_{128}$-norm. Lösung eine $^1/_{256}$-norm. erhalten, aus dieser $^1/_{512}$-norm. u. s. w. Bei dieser Art der Verdünnung ist die Möglichkeit einer Verunreinigung durch fremde Substanzen ziemlich gross, und zwar steigt sie mit der Verdünnung. Deshalb stellten sich auch die so gefundenen Werte für die Verdünnung $\frac{n}{1024}$ höher als bei Ostwald angegeben. Es wurde nun das Verfahren dahin abgeändert, dass eine konzentriertere Lösung hergestellt wurde, die so viel Salz enthielt, dass 10 ccm, auf 250 ccm gebracht, die Verdünnung $\frac{n}{1024}$ ergaben; es wurde also jede Verdünnung in rationellster Weise unmittelbar aus derselben Lösung hergestellt. Die hierzu benutzten Kolben und Pipetten waren genau ausgewogen worden. Die Messung wurde unmittelbar nach Herstellung der Verdünnung ausgeführt. Jetzt waren die Zahlen niedriger, so, wie sie in der Tabelle 2 angegeben sind. Sind diese richtig, so ist die übliche Berücksichtigung der Leitfähigkeit des Wassers keine genügende. Letztere wird sich zwar im allgemeinen zur Leitfähigkeit des betreffenden Salzes addieren, aber es wird auch noch diejenige der während des Versuches hineingeratenen Verunreinigungen (CO_2, NH_3 u. s. w.) hinzukommen, und dass letztere nicht zu vernachlässigen sind, erhellt daraus, dass die Leitfähigkeit von gutem Wasser schon durch Abmessen mit der Pipette sich verdoppelt. Je nach der Versuchsanordnung wird sich dieser Einfluss in verschiedenem Masse geltend machen, und demgemäss müssten die anzubringenden Korrekturen verschieden sein. Dieser Unsicherheit wegen wurde von einer Korrektur ganz abgesehen. Die Bemerkung Eulers[1]), dass der Dissociationsgrad des Wassers durch Elektrolyte beeinflusst würde, ist für die Beurteilung der Korrektur

[1]) Diese Zeitschr. **21**, 257,

vollkommen ohne Belang, da ja nur die Leitfähigkeit der Verunreinigungen des Wassers in Betracht kommt, und diese kann durch Neutralsalze keine nennenswerte Verminderung erfahren. Anders ist es bei Säuren und Basen, wo Neutralisationserscheinungen auftreten, wo also schnellwandernde *H*-, bez. *OH*-Ionen verschwinden.

Salzsäure wurde nur in der Verdünnung $v = 1024$ Liter eingehender gemessen. Letztere war erhalten worden auf die für die Neutralsalze angegebene Weise aus einer konzentrierteren Lösung, deren Gehalt durch Titration mit $^1/_{10}$-norm. Barytwasser und $^1/_{10}$-norm. Natronlauge übereinstimmend ermittelt worden war. Es wurde die reine Säure des Handels benutzt und ausserdem eine solche, die aus ersterer durch konzentrierte Schwefelsäure frei gemacht und in Leitfähigkeitswasser wieder aufgefangen worden war. Beide lieferten dasselbe Resultat.

Tabelle 3.

Molekulare Leitfähigkeit der Salzsäure.

($v = 1024$ Liter.)

25°	392·8
40	475·9
50	529·5
60	578·9
70	626·1
80	670·0
90	712·0
99	750·8
25	391·6

Bei Anwendung der grossen Elektroden machte sich ein starkes Zurückgehen der Leitfähigkeit bemerklich: der bei 25° nach dem Erhitzen erhaltene Wert lag gegen 2% niedriger als der anfangs gemessene. Verdünnungen von 1024 Litern zeigten dieselbe molekulare Leitfähigkeit, wie solche von 512 Litern. Mit den kleinen Elektroden dagegen wurden für die Verdünnung 1024 Liter bedeutend höhere Werte gefunden, und nach dem Erhitzen zeigte die Lösung fast dieselbe Leitfähigkeit wie vorher. Die Tabelle 3 giebt die mit den kleinen Elektroden erhaltenen Zahlen.

Die Natronlauge wurde durch Zerfliessenlassen von metallischem Natrium in einer Platinschale, die sich in einem luftdicht verschlossenen Gefäss über konzentrierter Natronlauge befand, hergestellt. Die Lösung wurde dann möglichst schnell in einem Kolben aus Jenaer Glas mit kohlensäurefreiem Wasser verdünnt, der Kolben derart mit einer Bürette verbunden und beide mit Natronkalkröhren versehen, dass die Lösung nicht mehr mit kohlensäurehaltiger Luft in Berührung kam. Die Bürette

fasste 10 ccm und war so geteilt, dass sich $^1/_{100}$ ccm sehr genau schätzen liessen. Der Gehalt der Lauge wurde mit Bernsteinsäure bestimmt: 9·95 ccm, auf 250 ccm verdünnt, ergaben $^1/_{1024}$-norm. Lösung.

Die Messungen waren wegen der grossen Beeinflussung durch Kohlensäure nicht mit grosser Genauigkeit zu machen. Die Verdünnung $v = 1024$ Liter gab bei 25° keinen anderen Wert als die von 256 Litern; bei 99° war die molekulare Leitfähigkeit der konzentrierteren Lösung sogar grösser als die der verdünnteren. Es wurde deshalb nur die Verdünnung $v = 256$ Liter eingehender gemessen.

Tabelle 4.

Molekulare Leitfähigkeit der Natronlauge.

(v = 256 Liter).

	I.	II.	III.
25°	215·6	216·8	216·8
40	270·5		273·5
50	301·3		311·3
60	325·1		349·2
70	344·9		387·0
80	361·9		424·8
90	377·7		462·7
99	399·0	493·8	496·9
25	—	213·3	—

Reihe I. in der Tabelle 4 enthält die Zahlen, die bei möglichst schneller Ausführung unter Verzichtleistung auf grösste Genauigkeit erhalten wurden. Man sieht, dass die molekulare Leitfähigkeit mit steigender Temperatur stark verzögert zunimmt, dass aber die Zunahme zwischen 90° und 99° sich wieder vergrössert hat, was sich dadurch erklärt, dass bei diesen Temperaturen, wo die Luft in der Glocke grösstenteils durch Wasserdampf ersetzt ist, der Einfluss der Luftkohlensäure geringer werden muss. In Reihe II. sind Messungen verzeichnet, die nur bei 25°, 99° und wieder 25° ausgeführt wurden. Von der Reihe III. sind die Werte für 25° und 99° an jedesmal frisch bereiteten Lösungen mit grösster Schnelligkeit gemessen worden. Die übrigen wurden unter der Annahme, dass die Leitfähigkeit mit der Temperatur linear wächst, interpoliert. Ein Kontrollversuch wurde noch bei 70° gemacht, der statt des interpolierten Wertes 387·0 den Wert 387·8 ergab. Die Kurve, die sich aus der Reihe III. ergiebt, wird also der Wirklichkeit mit grosser Annäherung entsprechen.

Vergleicht man die Zahlen in der obigen Tabelle 2 mit den von Kraunhals angegebenen, so findet man die von letzterem für die Ver-

dünnung $v = 256$ Liter gefundenen bei höheren Temperaturen — er hat diese Verdünnung nur bis 82° messen können — durchweg ein wenig höher. Die berechneten Werte, die er für 1000 Liter angiebt, sind für Kaliumnitrat und Natriumchlorid ziemlich den meinigen gleich; die Werte für Kaliumchlorid sind viel niedriger, die für Natriumnitrat höher als die von mir gemessenen.

Tabelle 5.

Wanderungsgeschwindigkeiten.

	$K^{\cdot}$ und Cl'	Na	NO_3'	$K^{\cdot}$	$H^{\cdot}$	OH'
25°	69·7	47·1	64·9	69·1	323·1	169·7
40	91·3	63·3	83·7	90·7	384·6	210·2
50	105·7	74·6	97·2	104·7	423·8	236·7
60	121·1	86·2	111·0	119·0	457·8	263·5
70	136·5	98·3	124·1	134·7	489·6	289·1
80	152·2	110·3	137·4	150·6	517·8	314·7
90	167·7	123·5	149·8	166·1	544·3	339·2
99	181·4	135·8	161·5	180·0	569·4	361·1

Die in Tabelle 5 verzeichneten Wanderungsgeschwindigkeiten sind auf folgende Weise erhalten worden: es wurde die Verdünnung $v = 1024$ Liter als vollkommen dissociiert angesehen und die Wanderungsgeschwindigkeit für $K^{\cdot}$ gleich der von Cl' für alle Temperaturen angenommen. Durch Halbieren der Leitfähigkeitszahlen des Kaliumchlorids bei der Verdünnung $v = 1024$ Liter wurden alsdann die oben eingetragenen Wanderungsgeschwindigkeiten von $K^{\cdot}$ und Cl' erhalten. Die letztere Zahl wurde von der Leitfähigkeitszahl des $NaCl$ abgezogen und so die Wanderungsgeschwindigkeit des $Na^{\cdot}$-Ions berechnet. Ein Subtrahieren der jetzt erhaltenen Zahlen für $Na^{\cdot}$ von den Leitfähigkeiten des $NaNO_3$ ergab diejenigen des NO_3'-Ions, womit sich nun wieder die Wanderungsgeschwindigkeit des $K^{\cdot}$-Ions (aus KNO_3) berechnen liess. Diese letztere Zahl weicht von der direkt aus KCl erhaltenen auch bei höheren Temperaturen nicht allzuviel ab, woraus man ersieht, dass die Voraussetzung der gleichen Wanderungsgeschwindigkeiten der $K^{\cdot}$- und Cl'-Ionen auch bei höheren Wärmegraden genügend genau zutrifft. In analoger Weise wurden die entsprechenden Zahlen für das $H^{\cdot}$- und OH'-Ion erhalten.

Die Temperaturkoëffizienten (s. Tabelle 6) sind nach Kohlrausch mit Hilfe der Gleichung:

$$\beta = \frac{\mu_t - \mu_{25}}{\mu_{25}(t - 25)}$$

berechnet worden.

Tabelle 6.

Temperaturkoëffizienten.

(Mit 10^5 multipliziert).

	KCl	*NaCl*	$NaNO_3$	KNO_3	*HCl*	*NaOH*
32·5°	2071	2158	2083	2010	1410	
37·5	2069	2175	2136	2027	1392	
42·5	2105	2202	2174	2047	1354	
47·5	2130	2237	2191	2070	1320	
52·5	2152	2265	2203	2090	1283	
57·5	2162	2297	2216	2088	1250	
62·0	2167	2319	2251	2093	1232	1746

Die Temperaturkoëffizienten der Neutralsalze nehmen mit steigender Temperatur zu, die der Salzsäure dagegen ab, wie schon Arrhenius gefunden hat.

3. Organische Säuren und ihre Natriumsalze.

a. Die Natriumsalze.

Die molekulare Leitfähigkeit bei unendlich grosser Verdünnung von schwach dissociierten Säuren wird bekanntlich durch Addition der Wanderungsgeschwindigkeit des Kations $H^{\cdot}$ und des Anions berechnet. Die des Wasserstoffions ist oben für die verschiedenen Temperaturen ermittelt worden; es erübrigt nun noch, die der Anionen zu messen. Zu diesem Zwecke wurden die Natriumsalze der zu untersuchenden Säuren bei der Verdünnung $v = 1024$ gemessen. Letztere wurden (in analoger Weise wie oben) aus einer konzentrierteren Lösung erhalten, die ihrerseits durch Neutralisation abgewogener Mengen der reinen Säure mit Natronlauge unter Zusatz einer Spur Phenolphtaleïn als Indikator hergestellt wurde. Das Auflösen wurde bei Zimmertemperatur durch Rotierenlassen bewirkt. Die Natronlauge war nach den Angaben des Herrn Dr. Paul[1]) durch Auflösen von metallischem Natrium in kohlensäurefreiem Wasser erhalten worden und durch vorgelegte Natronkalkröhren vor der Berührung mit kohlensäurehaltiger Luft geschützt. Die Säuren waren zumeist dieselben, die Herr Dr. Paul schon zu seinen Versuchen über fraktionierte Fällung benutzt hatte, die sich also dort schon als rein erwiesen hatten. Die übrigen waren reine, nochmals umkrystallisierte Präparate des Handels.

Die in der Tabelle 7 unter 25° aufgezeichneten Werte weichen von den bisher angegebenen noch viel mehr ab, als die der obigen anorganischen Salze. Die meisten Lösungen wurden wiederholt frisch be-

---

[1]) Diese Zeitschr. **14**, 105.

reitet, doch ergaben die Messungen zwar starke Abweichungen der Zahlen unter einander, aber immer die viel niedrigeren Zahlen. Ein bestimmter Grund hierfür konnte nicht gefunden werden; vielleicht enthielt die von mir benutzte Natronlauge weniger Kohlensäure als die von Herrn Ostwald gebrauchte, weswegen zur Neutralisation weniger Lauge erforderlich gewesen wäre, da ja Phenolphtaleïn auch von Kohlensäure beeinflusst wird. Untereinander sind die Zahlen für die verschiedenen Salze nicht so gut vergleichbar wie die Ostwaldschen, dagegen können diejenigen derselben Versuchsreihe als genau betrachtet werden. Die Messungen bei höheren Temperaturen liessen sich zwar ebenfalls schwieriger machen als die der anorganischen Salze, aber es gelang schliesslich doch noch, genaue Resultate zu erhalten. Die Temperaturkoëffizienten sind grösser als die der anorganischen Salze, entsprechend der Gesetzmässigkeit, dass die Elektrolyte mit langsamer wandernden Ionen grössere Temperaturkoëffizienten haben. Für *o*-jodbenzoësaures Natrium berechnet sich z. B. $\beta 62^0$ zu 0·0264, für anissaures Natrium zu

---

Molekulare Leitfähigkeiten der Natriumsalze organischer Säuren.

Tabelle 7a.

	Benzoësaures *Na*	Salicylsaures *Na*	*m*-Toluylsaures *Na*	Zimtsaures *Na*	Anissaures *Na*
25°	75·57	78·59	74·76	72·93	73·23
40	102·0	106·2	100·7	99·08	99·39
50	121·0	125·8	119·6	117·6	118·0
60	141·6	146·3	139·5	136·5	137·0
70	163·8	166·2	161·4	156·9	157·6
80	184·2	188·0	181·5	176·3	177·1
90	205·5	209·0	202·8	197·3	198·2
99	223·8	228·2	221·3	217·0	218·2
25	76·09	78·66	75·13	73·65	73·99

Tabelle 7b.

	25°	99°	25°
p-Toluylsaures *Na*	74·68	221·0	74·90
o- „ „	74·55	221·3	74·91
p-Nitrobenzoësaures *Na*	74·76	221·5	75·51
o- „ „	74·72	220·8	75·17
m- „ „	74·46	219·7	74·61
o-Chlorbenzoësaures „	74·47	220·2	74·93
o-Jodbenzoësaures „	74·46	220·9	74·95
o-Brombenzoësaures „	74·78	222·0	74·98
m- „ „	74·51	221·0	74·90

0·0268. Sie sind für die Salze der verschiedenen Säuren sehr wenig verschieden, und man kann analog der von **Ostwald** aufgestellten Regel, wonach Ionen mit grosser Atomzahl nahezu gleiche Wanderungsgeschwindigkeit haben, sagen, dass solche Ionen auch gleiche Temperaturkoëffizienten besitzen. Aus diesem Grunde sind in der Tabelle 7 nur für einige Salze die Werte für alle gemessenen Temperaturen aufgeführt (7a.). Von den übrigen sind nur die Zahlen für 25° vor dem Erhitzen, für 99° und für 25° nach dem Erhitzen angegeben (7b.).

b. Die Säuren selbst wurden durch Schütteln in Kolben aus Jenaer Glas bei Zimmertemperatur gelöst und die Verdünnungen durch Vermischen gleicher Teile Wasser und der vorhergehenden Konzentration in vorher ausgedämpften Kolben hergestellt. Die Messungen sind nur für Benzoësäure, *o*-Toluylsäure und *o*-Nitrobenzoësäure zweimal ausgeführt worden, für die anderen Säuren nur dann, wenn die Zahlen für 25° vor und nach dem Erhitzen grössere Abweichungen zeigten. Die Verdünnung $v = 128$ Liter der *o*-Toluylsäure und diejenigen der Anissäure und *m*-Jodbenzoësäure wurden durch Auflösen in der Hitze direkt im Widerstandsgefäss hergestellt, von 99° absteigend gemessen, und dann der Gehalt durch Titration mit $^1/_{200}$-normalem Barytwasser ermittelt. Das Auflösen gelingt leicht auch ohne Rühren, wenn man dafür Sorge trägt, dass die Säure im Wasser gut verteilt ist, was sich durch einige Kunstgriffe schon erreichen lässt. Wenn die Leitfähigkeit konstant geworden ist, kann man sicher sein, dass vollständige Lösung erfolgt ist. Andererseits zeigt abnorme Änderung der Leitfähigkeit bei niederen Temperaturen Auskrystallisation an.

Die molekularen Leitfähigkeiten bei 25° stimmen mit den von **Ostwald** gemessenen ziemlich gut überein; sie sind teils etwas grösser, teils wenig kleiner. Die Abweichungen liegen nicht, wie bei den oben angegebenen Stoffen, nach einer Seite, ein Zeichen also, dass die früheren Abweichungen nicht durch die Apparate bedingt sind.

Die Konstanten, besonders die der stärkeren Säuren, nehmen mit der Verdünnung ab, was sich einerseits daraus erklärt, dass durch die Methode des Verdünnens ein Hinzukommen fremder Stoffe nicht ausgeschlossen ist, wodurch hier Neutralisationserscheinungen hervorgerufen werden, wie es schon bei den Messungen der anorganischen Salze bemerkt wurde. Andererseits ist bei grosser Verdünnung die Absorption an den Elektroden merklicher. Diese nimmt mit steigender Temperatur ab, und in der That zeigen die Konstanten bei höheren Temperaturen viel geringere Abweichungen voneinander. Nimmt man das Verdünnen

gleich im Widerstandsgefäss vor, misst man also ohne vorheriges Auswaschen der Elektroden die nächste Verdünnung, so muss natürlich dieser Fehler wegfallen; es müsste sich vielmehr ein Steigen der Konstanten mit der Verdünnung ergeben; denn die absolute Menge der absorbierten Substanz wird in grösseren Konzentrationen bedeutender sein, die Elektroden müssten also mit steigender Verdünnung leitende Ionen an die Flüssigkeit abgeben, um mit ihr im Gleichgewicht bleiben zu können. Dass die Absorption ziemlich bedeutend ist, geht aus den Versuchen von Kellner[1]) hervor und zeigt sich auch in dem Umstande, dass die Elektroden sich schwer auswaschen lassen, wenn sie zur Messung sehr verdünnter Lösungen bei höheren Temperaturen tauglich sein sollen.

Die molekulare Leitfähigkeit der untersuchten Säuren nimmt mit steigender Temperatur stark verzögert zu, bei einem grossen Teile derselben erreicht sie bei höheren Wärmegraden ein Maximum, um dann wieder abzunehmen. Die Temperaturkoëffizienten nehmen also ab, wie schon Arrhenius an den von ihm untersuchten Säuren fand. Sehr anschaulich machen die bei der *o*-Nitrobenzoësäure und der α-Bromzimmtsäure erhaltenen Zahlen die Abhängigkeit der Temperaturkurve der Leitfähigkeit von denen der Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen und des Dissociationsgrades: die Abnahme des Dissociationsgrades mit steigender Temperatur ist bei diesen Säuren ziemlich beträchtlich, so dass sie schliesslich bei höheren Wärmegraden und stärkeren Konzentrationen die Zunahme der Leitfähigkeit, die durch den Einfluss der Wanderungsgeschwindigkeiten bedingt ist, kompensiert und überkompensiert. Die Leitfähigkeit erreicht ein Maximum, das für die Verdünnung 128 Liter der α-Bromzimmtsäure (vergl. die Kurve Seite 516) zwischen 70° und 80° liegt. In stärkerer Verdünnung wächst die Zahl der Ionen, ihr Einfluss nimmt also zu, die Kompensation kann deshalb erst bei höherer Temperatur eintreten: das Maximum liegt für die Verdünnung $v =$ 256 Liter zwischen 80° und 90°. Für 512 Liter wird es bis 99° nicht mehr erreicht, und für noch höhere Verdünnungen muss sich die Temperaturkurve immer mehr der Geraden nähern.

Der Dissociationsgrad nimmt im allgemeinen mit steigender Temperatur ab; bei einigen Säuren zeigt er anfangs eine geringe Zunahme, nimmt aber schliesslich ebenfalls ab. Die Abnahme ist umso beträchtlicher, je stärker die Säure ist; doch macht hiervon eine Ausnahme die Salicylsäure, deren Dissociationsgrad sich nur wenig ändert, obwohl sie zu den stärkeren der untersuchten Säuren gehört. Dasselbe lässt sich natürlich auch von den Konstanten sagen.

[1]) Wied. Ann. 57, 79.

Die Dissociationswärmen wurden nach der Gleichung[1]) berechnet:

$$q = R T^2 \frac{d \ln k}{d T}$$

oder, integriert, den natürlichen Logarithmus in den **Briggschen** umgerechnet und die Gaskonstante R in calorischem Masse ausgedrückt:

$$q = \frac{4{\cdot}56 \, (\log k_2 - \log k_1) \, T_1 \, T_2}{T_2 - T_1} \text{ g-cal.}$$

Die Werte nehmen mit steigender Temperatur ab, wie ebenfalls schon von Arrhenius beobachtet wurde, und werden für höhere Temperaturen bei allen untersuchten Säuren negativ. Die Abnahme ist ziemlich konstant; sie beträgt für je 10° gegen 300 bis 400 g-cal. bei allen Säuren. Im allgemeinen sind sie um so geringer, bez. die negativen um so grösser, je grösser die Dissociationskonstante der betreffenden Säure ist; Salicylsäure macht wieder eine Ausnahme. *o*-Chlor- und *o*-Jodbenzoësäure, die dieselben Konstanten besitzen, haben auch fast dieselbe Dissociationswärme. Die *o*-Verbindungen haben kleinere als die *m*-, und diese wieder kleinere als die *p*-Verbindungen; freilich ist der Unterschied zwischen der *m*-Toluylsäure und der *p*-Toluylsäure, der einzigen *p*-Säure, die gemessen wurde, sehr gering.

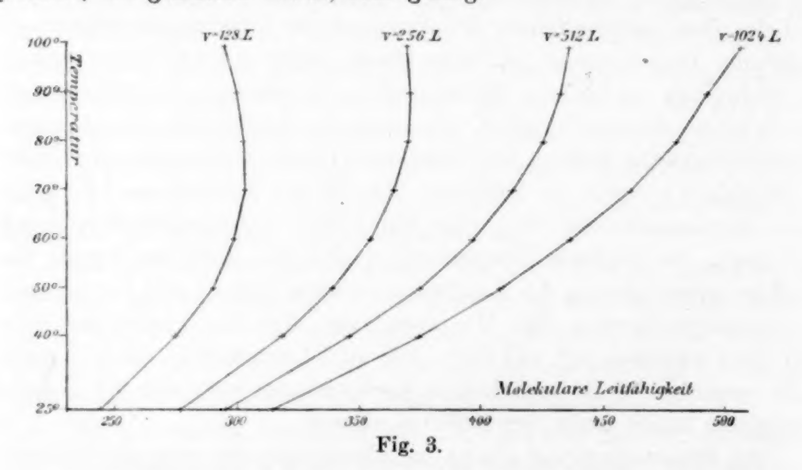


Fig. 3.

Molekulare Leitfähigkeit von organischen Säuren.

μ = die molekulare Leitfähigkeit;
m = der Dissociationsgrad der Elektrolyte;
k = die mit 100 multiplizierte Dissociationskonstante;
v = das Volum, in dem 1 g-Mol. gelöst ist.

[1]) Nernst, Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) Seite 513.

Tabelle 8.

Zimtsäure.

	μ	m	k	μ	m	k
	v = 512 Liter			v = 1024 Liter		
25°	46·44	0·133	0·00399	62·58	0·179	0·00382
40	56·70	0·135	0·00411	77·03	0·183	0·00401
50	62·42	0·134	0·00403	84·60	0·181	0·00392
60	67·41	0·133	0·00396	91·67	0·180	0·00387
70	71·68	0·131	0·00383	97·80	0·178	0·00378
80	74·54	0·128	0·00365	102·2	0·175	0·00362
90	76·78	0·124	0·00344	105·4	0·171	0·00342
99	78·25	0·120	0·00321	107·8	0·166	0·00321
25	47·07	—	—	62·98	—	—

Tabelle 9.

o-Toluylsäure.

	μ	m	k	μ	m	k
	v = 128 Liter			v = 256 Liter		
25°	43·22	0·123	0·0135	59·09	0·168	0·0134
40	49·12	0·116	0·0119	67·20	0·159	0·0118
50	51·84	0·110	0·0107	70·70	0·151	0·0105
60	53·77	0·105	0·00964	73·60	0·144	0·00944
70	54·88	0·099	0·00857	75·47	0·137	0·00846
80	55·50	0·095	0·00771	76·80	0·131	0·00769
90	55·23	0·089	0·00672	75·97	0·122	0·00660
99	54·38	0·083	0·00588	75·14	0·115	0·00581
25	43·62	—	—	59·01	—	—
	v = 512 Liter			v = 1024 Liter		
25°	79·65	0·227	0·0130	106·6	0·304	0·0130
40	90·70	0·215	0·0115	122·2	0·289	0·0115
50	96·03	0·205	0·0103	129·8	0·277	0·0103
60	99·98	0·195	0·00927	134·9	0·264	0·00922
70	102·1	0·185	0·00820	139·4	0·252	0·00833
80	104·2	0·177	0·00748	142·1	0·242	0·00754
90	104·0	0·167	0·00652	141·7	0·227	0·00652
99	103·5	0·158	0·00579	140·9	0·215	0·00576
25	79·75	—	—	106·3	—	—

Tabelle 10.

Benzoësäure.

	μ	m	k	μ	m	k
	v = 64 Liter			v = 128 Liter		
25°	22·35	0·0639	0·00681	31·12	0·0887	0·00675
40	26·84	0·0636	0·00675	37·51	0·0889	0·00677
50	29·05	0·0620	0·00640	40·55	0·0865	0·00640
60	31·07	0·0607	0·00614	43·30	0·0846	0·00611

	μ	m	k	μ	m	k
	v = 64 Liter			v = 128 Liter		
70	32·25	0·0585	0·00567	45·73	0·0829	0·00585
80	33·41	0·0568	0·00535	47·10	0·0800	0·00544
90	33·70	0·0540	0·00482	47·84	0·0767	0·00498
99	34·09	0·0521	0·00448	47·98	0·0734	0·00454
25	22·56	—	—	31·42	—	—
	v = 256 Liter			v = 512 Liter		
25	43·44	0·124	0·00684	59·49	0·169	0·00676
40	52·07	0·123	0·00678	71·37	0·169	0·00672
50	56·65	0·121	0·00650	77·95	0·166	0·00648
60	60·05	0·117	0·00610	82·77	0·162	0·00610
70	63·03	0·114	0·00576	86·75	0·157	0·00573
80	65·26	0·111	0·00541	89·97	0·153	0·00539
90	66·70	0·107	0·00500	91·80	0·147	0·00496
99	66·78	0·102	0·00453	92·46	0·141	0·00454
25	43·47	—	—	59·28	—	—

v = 1024 Liter

	μ	m	k
25°	80·02	0·228	0·00657
40	95·95	0·227	0·00654
50	104·3	0·218	0·00593
60	111·6	0·223	0·00622
70	117·1	0·212	0·00558
80	121·8	0·207	0·00528
90	124·4	0·200	0·00486
99	125·0	0·191	0·00441
25	80·75	—	—

Tabelle 11.

Anissäure.

	v = 232·8 Liter			v = 455·6 Liter		
25°	—	—	—	—	—	—
40	—	—	—	48·28	0·115	0·00327
50	39·03	0·084	0·00327	52·98	0·113	0·00319
60	41·99	0·082	0·00319	56·62	0·111	0·00306
70	44·00	0·080	0·00300	59·48	0·108	0·00289
80	45·46	0·078	0·00282	61·34	0·105	0·00270
90	46·28	0·075	0·00260	62·71	0·101	0·00251
99	46·47	0·071	0·00236	62·90	0·096	0·00227
25	—	—	—	—	—	—

Tabelle 12.

m-Jodbenzoësäure.

	μ	m	k	μ	m	k
	v = 515·3 Liter			v = 755·9 Liter		
25°	—	—	—	—	—	—
40	—	—	—	—	—	—
50	—	—	—	—	—	—
60	—	—	—	135·5	0·264	0·0125
70	121·0	0·218	0·0118	142·8	0·257	0·0118
80	125·8	0·213	0·0111	147·9	0·250	0·0110
90	127·7	0·204	0·0101	151·5	0·242	0·0102
99	129·9	0·197	0·00944	153·0	0·233	0·00934
25	—	—	—	—	—	—

Tabelle 13.

o-Nitrobenzoësäure.

	μ	m	k	μ	m	k
	v = 128 Liter			v = 256 Liter		
25°	206·8	0·590	0·663	247·0	0·705	0·656
40	229·4	0·539	0·506	279·0	0·661	0·503
50	238·1	0·508	0·409	293·0	0·625	0·406
60	244·8	0·478	0·343	302·9	0·592	0·336
70	246·0	0·446	0·280	308·2	0·558	0·276
80	245·6	0·418	0·235	310·5	0·529	0·232
90	242·5	0·389	0·193	311·1	0·497	0·192
99	237·2	0·362	0·161	306·2	0·468	0·161
25	205·6	—	—	245·9	—	—

	μ	m	k	μ	m	k
	v = 512 Liter			v = 1024 Liter		
25°	282·0	0·804	0·645	309·0	0·881	0·640
40	324·4	0·770	0·502	360·0	0·852	0·481
50	345·8	0·737	0·404	388·0	0·827	0·387
60	362·2	0·708	0·335	411·6	0·805	0·323
70	373·2	0·676	0·275	431·3	0·781	0·272
80	380·0	0·647	0·232	444·4	0·757	0·230
90	382·0	0·613	0·189	453·0	0·726	0·188
99	380·5	0·581	0·158	456·2	0·697	0·156
25	281·2	—	—	308·4	—	—

Tabelle 14.

m-Nitrobenzoësäure.

	μ	m	k	μ	m	k
	v = 128 Liter			v = 256 Liter		
25°	67·68	0·193	0·0360	91·99	0·262	0·0364
40	82·28	0·195	0·0369	111·4	0·264	0·0370
50	90·04	0·192	0·0356	122·1	0·260	0·0358
60	96·92	0·189	0·0346	131·3	0·257	0·0346

	μ	m	k	μ	m	k
70	102·1	0·185	0·0328	139·1	0·252	0·0332
80	105·8	0·180	0·0309	144·3	9·245	0·0311
90	108·5	0·174	0·0288	147·8	0·238	0·0289
99	109·8	0·168	0·0264	149·5	0·229	0·0265
25	67·90	—	—	92·03	—	—
		v = 512 Liter			v = 1024 Liter	
25°	119·4	0·340	0·0348	156·0	0·445	0·0348
40	145·7	0·345	0·0356	189·0	0·448	0·0365
50	159·9	0·341	0·0345	208·7	0·445	0·0349
60	172·3	0·337	0·0334	225·3	0·440	0·0338
70	182·9	0·332	0·0323	239·5	0·434	0·0325
80	190·5	0·324	0·0303	250·8	0·426	0·0310
90	195·6	0·314	0·0282	258·8	0·416	0·0283
99	198·3	0·303	0·0258	264·1	0·404	0·0267
25	120·1	—	—	154·5	—	—

Tabelle 15.

Salicylsäure.

		v = 128 Liter			v = 256 Liter	
25°	109·8	0·310	0·108	143·5	0·405	0·107
40	135·2	0·316	0·114	176·1	0·412	0·113
50	149·6	0·315	0·113	194·8	0·410	0·112
60	162·0	0·312	0·111	210·9	0·407	0·109
70	171·8	0·308	0·107	224·7	0·403	0·106
80	179·4	0·301	0·101	235·3	0·395	0·101
90	184·4	0·293	0·0947	243·0	0·386	0·0947
99	186·9	0·282	0·0868	246·9	0·373	0·0865
25	108·8	—	—	142·3	—	—
		v = 512 Liter			v = 1024 Liter	
25°	181·1	0·511	0·104	219·4	0·619	0·0981
40	221·4	0·518	0·109	267·6	0·626	0·102
50	246·5	0·519	0·109	294·9	0·621	0·0993
60	267·3	0·516	0·107	321·0	0·619	0·0983
70	285·4	0·512	0·105	342·2	0·613	0·0950
80	299·5	0·503	0·0993	360·2	0·605	0·0903
90	310·2	0·493	0·0934	374·3	0·594	0·0850
99	316·7	0·479	0·0858	382·4	0·578	0·0772
25	181·0	—	—	219·1	—	—

Tabelle 16.

α-Bromzimtsäure.

		v = 128 Liter			v = 256 Liter	
25°	244·0	0·699	1·27	276·8	0·793	1·19
40	274·3	0·652	0·956	318·2	0·757	0·921

	μ	m	k	μ	m	k
50	289·0	0·619	0·785	339·2	0·727	0·755
60	298·3	0·586	0·650	354·4	0·697	0·626
70	302·7	0·552	0·531	363·9	0·663	0·511
80	302·5	0·518	0·435	370·1	0·634	0·429
90	300·3	0·486	0·359	371·0	0·600	0·352
99	295·2	0·454	0·294	369·0	0·554	0·269
25	243·0	—	—	275·9	—	—
		$v = 512$ Liter			$v = 1024$ Liter	
25°	296·2	0·849	0·931	314·5	0·902	0·807
40	346·2	0·824	0·750	373·5	0·888	0·690
50	374·1	0·801	0·632	407·1	0·872	0·581
60	396·6	0·780	0·539	435·8	0·857	0·501
70	413·0	0·753	0·448	461·1	0·841	0·433
80	425·3	0·728	0·381	480·1	0·822	0·373
90	432·7	0·701	0·319	493·2	0·800	0·311
99	436·2	0·671	0·267	505·6	0·777	0·264
25	296·2	—	—	315·9	—	—

Tabelle 17.

m-Toluylsäure.

	$v = 256$ Liter			$v = 512$ Liter		
25°	40·13	0·117	0·00578	55·25	0·158	0·00576
40	48·25	0·114	0·00578	66·52	0·158	0·00577
50	52·53	0·112	0·00554	72·61	0·155	0·00555
60	56·12	0·110	0·00529	77·43	0·152	0·00528
70	58·92	0·107	0·00500	81·38	0·148	0·00500
80	60·98	0·104	0·00470	84·55	0·144	0·00473
90	62·19	0·100	0·00435	86·96	0·140	0·00445
99	62·55	0·0957	0·00397	87·85	0·135	0·00408
25	39·83	—	—	55·25	—	—

$v = 1024$ Liter

	μ	m	k
25°	74·28	0·212	0·00557
40	89·77	0·213	0·00563
50	97·90	0·209	0·00540
60	104·8	0·205	0·00516
70	110·2	0·200	0·00488
80	114·7	0·195	0·00463
90	116·4	0·187	0·00422
99	118·6	0·182	0·00393
25	73·39	—	—

	μ	m	k	μ	m	k

Tabelle 18. *p*-Toluylsäure.

	v = 512 Liter			v = 1024 Liter		
25°	49·89	0·142	0·00461	67·07	0·191	0·00442
40	60·15	0·143	0·00464	81·53	0·193	0·00453
50	65·81	0·141	0·00449	89·20	0·190	0·00438
60	70·37	0·138	0·00429	95·64	0·187	0·00421
70	74·12	0·135	0·00408	101·3	0·184	0·00404
80	79·90	0·131	0·00386	105·2	0·179	0·00382
90	78·71	0·127	0·00359	107·7	0·173	0·00355
99	79·54	0·122	0·00330	108·7	0·166	0·00324
25	50·15	—	—	67·05	—	—

Tabelle 19. *p*-Chlorbenzoësäure.

	v = 128 Liter			v = 256 Liter		
25°	119·0	0·338	0·135	154·0	0·438	0·134
40	132·0	0·312	0·110	171·8	0·406	0·108
50	137·6	0·293	0·0945	179·8	0·382	0·0924
60	140·5	0·274	0·0805	184·8	0·360	0·0791
70	141·9	0·256	0·0686	187·6	0·338	0·0672
80	141·4	0·239	0·0572	187·8	0·317	0·0575
90	139·3	0·222	0·0497	185·6	0·296	0·0534
99	136·0	0·207	0·0421	182·4	0·277	0·0417
25	118·8	—	—	154·0	—	—

	v = 512 Liter			v = 1024 Liter		
25°	192·7	0·548	0·130	233·1	0·663	0·128
40	217·6	0·514	0·106	267·2	0·631	0·106
50	229·0	0·487	0·0902	283·5	0·603	0·0894
60	237·2	0·462	0·0774	296·8	0·578	0·0773
70	242·3	0·436	0·0659	306·1	0·551	0·0661
80	244·6	0·413	0·0569	311·7	0·527	0·0573
90	244·4	0·390	0·0487	313·5	0·500	0·0489
99	242·1	0·368	0·0419	312·7	0·475	0·0421
25	192·3	—	—	233·2	—	—

Tabelle 20. *o*-Jodbenzoësäure.

	v = 512 Liter			v = 1024 Liter		
25°	195·2	0·557	0·137	236·4	0·675	0·137
40	219·8	0·521	0·111	270·7	0·642	0·112
50	230·0	0·491	0·0926	286·8	0·613	0·0945
60	237·1	0·464	0·0766	298·6	0·584	0·0801
70	241·5	0·438	0·0668	306·9	0·557	0·0683
80	243·0	0·414	0·0570	312·2	0·532	0·0589
90	242·3	0·390	0·0487	313·5	0·505	0·0503
99	240·2	0·368	0·0417	312·3	0·478	0·0428
25	195·0	—	—	235·9	—	—

Tabelle 20.

Dissociationswärmen.

Säure	32·5°	37·5°	42·5°	47·5°	52·5°	57·5°	62°
o-Chlorbenzoësäure	— 2496	— 2726	— 2909	— 3051	— 3253	— 3297	— 3462
o-Jodbenzoësäure	— 2574	— 2973	— 3122	— 3225	— 3313	— 3400	— 3519
Zimtsäure	+ 353	+ 71	— 57	— 182	— 341	— 489	— 645
p-Toluylsäure	+ 64	— 211	— 405	— 551	— 683	— 825	— 997
m-Toluylsäure	— 12	— 332	— 498	— 655	— 787	— 937	— 1123
o-Toluylsäure	— 1567	— 1860	— 1966	— 2069	— 2103	— 2334	— 2479
m-Nitrobenzoësäure	+ 296	— 77	— 226	— 417	— 583	— 738	— 917
o-Nitrobenzoësäure	— 3327	— 3684	— 3700	— 3878	— 3928	— 4067	— 4199
Benzoësäure	— 106	— 475	— 583	— 821	— 915	— 1135	— 1242
Salicylsäure	+ 639	+ 32	+ 13	— 61	— 258	— 449	— 661
α-Bromzimtsäure	— 3482	— 36[illegible]1	— 3757	— 3920	— 4053	— 4162	— 4335
		45°	50°	55°	60°	65°	69·5°
Anissäure		— 505	— 688	— 877	— 1050	— 1191	— 1427
				65°	70°	75°	79·5°
m-Jodbenzoësäure				— 1302	— 1487	— 1624	— 1833

Zusammenfassung.

Fasst man die Resultate der Arbeit zusammen, so ergiebt sich:

Auf die Messung der Leitfähigkeit verdünnter Lösungen übt die Beschaffenheit der Elektroden einen überraschend grossen Einfluss aus. Sie halten die absorbierten fremden Stoffe äusserst fest, geben sie nur langsam beim Auskochen an das Wasser ab, so dass immer ein längeres Auswaschen dazu gehört, bevor empfindliche Stoffe, wie Wasser, gemessen werden können.

Grosse Elektroden zeigen diese Eigenschaften natürlich in höherem Masse als kleine; letztere sind vorzuziehen, um so mehr, als sie, nach dem von Kohlrausch vorgeschlagenen Verfahren, mit Zusatz von Bleiacetat zur Platinierungsflüssigkeit platiniert, ein ebenso gutes Tonminimum geben als grosse.

Glasgefässe, aus Jenaer Glas gefertigt, sind als Widerstandsgefässe bei Neutralsalzen und Säuren bis zu hohen Verdünnungen auch bei 99° noch brauchbar. Bei der Messung des Wassers konnte allerdings ein Einfluss konstatiert werden.

Ferner konnten die früher, vor allem die von Arrhenius aufgestellten Gesetzmässigkeiten für höhere Temperaturen bestätigt, bez. erweitert werden.

Alle Elektrolyte, sofern sie vollkommen dissociiert sind, steigern ihre Leitfähigkeit mit wachsender Temperatur nahezu linear.

Die Temperaturkoëffizienten der Natriumsalze mit Anionen von hoher Atomzahl sind gleich.

Die Leitfähigkeit der nicht vollkommen dissociierten Säuren nimmt mit steigender Temperatur verzögert zu und kann schliesslich abnehmen. Ihr Dissociationsgrad und ihre Dissociationswärme nehmen mit steigender Temperatur ab.

Bei gewöhnlicher Temperatur zu schwer lösliche Säuren können, falls sie in der Hitze löslicher sind, dort gemessen werden, indem man eine annähernd bestimmte Menge direkt im Widerstandsgefässe in der Wärme löst, die Leitfähigkeit bestimmt und hierauf durch Titration die Menge genau ermittelt.

Zum Schlusse sei es mir gestattet, Herrn Dr. Paul für seine Unterstützung und für die freundliche Überlassung von Apparaten und Präparaten meinen besten Dank auszusprechen.

Verbindung und Substitution.

Von

F. Wald (Kladno in Böhmen).

1. Die beiden im Titel genannten Schlagworte markieren einen wichtigen Umschwung in der Entwicklung unserer chemischen Anschauungen während des jetzigen Jahrhunderts, welcher sich an die beiden Namen Berzelius und Dumas knüpft. Berzelius dachte sich kompliziertere chemische Verbindungen in der Weise entstehend, dass die Elemente zunächst zu Verbindungen, wie Säure und Base (resp. nach der neueren Bezeichnung zu Anhydriden) zusammentreten, und diese sich weiter neuerdings verbinden. Dumas machte auf den eigentümlichen Umstand aufmerksam, dass bei der Einwirkung von Chlor auf organische Körper genau die Hälfte des Chlors sich mit Wasserstoff verbindet, während die andere Hälfte in die organische Verbindung eingeht, und damit also gleichsam „an die Stelle des Wasserstoffs" eintritt. Diese Beobachtung, welche weiterhin in mannigfachen Formen immer wieder gemacht werden konnte, lieferte die Wurzel für die Ansicht, dass das „Molekül" Chlor aus zwei „Atomen" besteht; sie liess die Zusammensetzung grosser Reihen von Verbindungen auf bestimmte „Typen" beziehen und führte dadurch zur Valenzlehre. Indem man schliesslich das Bild des „an die Stelle Tretens" wörtlich nahm und in räumlichen Zeichen fixierte, gelangte man zur Strukturtheorie. Heute will man durchaus jeden chemischen Vorgang als Substitution betrachten.

Zweck dieser Zeilen ist, nachzuweisen, dass man nur dann an Substitution denken kann, wenn man in der Reaktionsgleichung eine hinreichend grosse Anzahl wirklicher oder fingierter Bestandteile hat. Ohne künstliche Vermehrung der Bestandteile kann man nur dann die Substitution als erfolgend betrachten, wenn eine wahre, chemische Wechselzersetzung vorliegt; indessen wird es notwendig sein, erst näher zu untersuchen, welche Reaktionen als wahre Wechselzersetzungen aufzufassen sind.

2. In einer Abhandlung, welche vor kurzer Zeit in dieser Zeitschrift erschien [1]), habe ich schon die Merkmale einer Wechselzersetzung besprochen; ich habe mich redlich bemüht, diesen Unterschied mir selbst und dem Leser völlig klar zu legen, gestehe aber unumwunden, dass es mir damals noch nicht gelungen ist, den Gegenstand so zu erschöpfen, wie ich es beabsichtigte.

Es ist gewiss merkwürdig, dass heutzutage über die charakteristischen Merkmale einer chemischen Wechselzersetzung überhaupt noch Untersuchungen notwendig sind; man sollte doch meinen, dass über diese Dinge, welche ein Chemiker in der lebhaftesten Weise *empfindet*, schon längst volle Klarheit vorhanden sein muss. Indessen ist dies leider nicht der Fall, und ähnlich ungeklärte Gefühlsangelegenheiten sind auf chemischem Gebiete noch mannigfach vorhanden; in meiner letzten Abhandlung [2]) habe ich beispielsweise noch Betrachtungen darüber angestellt, wann zwei Stoffe chemisch identisch und wann sie chemisch verschieden sind, und bin durchaus nicht der Meinung, dass meine Untersuchung überflüssig war und ohne Resultat geblieben ist. Vielleicht werden diese Beispiele dazu beitragen, auch andere zur Pflege solcher Studien anzuregen.

Im Laufe meiner (nun bereits fünf Jahre beanspruchenden) Studien über die chemischen Grundgesetze gelang mir wohl kein glücklicherer Griff, als die Illustration *chemischer* Eigenheiten durch *unchemische* Beispiele. In dieser Weise konnte ich zeigen, dass chemische Verbindungen betreffs ihrer Zusammensetzung notwendig irgend welchen Gesetzen folgen müssen, weil die Zahl ihrer Bestandteile nie a priori definitiv angebbar ist [3]). Die gleiche Methode führt auch zur vollen Aufklärung der Eigenheiten eines Substitutionsvorganges.

3. Es würde zu weit führen, wenn ich die eben angezogene Darlegung hier nochmals wiederholen sollte, und ich muss dieselbe daher als bekannt voraussetzen. Ich gedenke von den *multiplen* Proportionen in der vorliegenden Arbeit keine Nutzanwendung zu machen, und daher genügt es, wenn sich der Leser bloss meine Ableitung der *Abhängigkeitsgesetze* in der Zusammensetzung chemischer Verbindungen [4]) aneignet. Wir denken uns nun wieder eine Reihe von chemisch indiffe-

---

[1]) Phasenregel und physikalische Eigenschaften chemischer Verbindungen: Diese Zeitschr. **24**, 317—324.

[2]) Elementare chemische Betrachtungen: Diese Zeitschr. **24**, 633—650.

[3]) Die chemischen Proportionen: Diese Zeitschr. **22**, 253—267.

[4]) l. c. 258—261, Abschnitt 6 und 7.

renten Körpern (wie etwa feinen Sand, Eisenfeilspäne, Kupferspäne u. s. w.) gegeben und fragen uns, auf welche Weise wir aus diesen Stoffen Mischungen erhalten könnten, welche in ihrer Zusammensetzung chemischen Verbindungen analog sind. Ein sehr einfacher Weg hierzu wäre der, dass man die analytisch gefundene Zusammensetzung bestimmter chemischer Verbindungen mechanisch kopiert, aber dabei wäre begreiflicherweise nichts zu lernen; die gesuchte Aufklärung ergiebt sich aber, wenn man zusieht, wie auf *rechnerischem* Wege aus einer Reihe gegebener *unabhängiger* Gleichungen beliebig viel weitere *abhängige* Gleichungen abgeleitet werden können, und wenn man dann für diese rechnerischen Operationen eine *praktische* Interpretation sucht.

4. Wir werden uns bei diesen Überlegungen abermals derselben algebraischen Bezeichnungen bedienen, welche von mir schon mehrfach erklärt und angewendet worden sind. Es seien die folgenden, voneinander unabhängigen Gleichungen gegeben.

$$x_1 a_1 + x_2 a_2 + \cdots + x_j a_j = 0,$$
$$x_1 b_1 + x_2 b_2 + \cdots + x_j b_j = 0,$$
$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$$
$$x_1 n_1 + x_2 n_2 + \cdots + x_j n_j + 0.$$

Aus Gründen, welche ich öfter dargelegt habe, muss hier $n + 1 \leq j$ sein. Wünschen wir aus diesen unabhängigen Gleichungen irgend eine neue, abhängige abzuleiten, so verfügen wir zu diesem Zwecke über *drei* verschiedene rechnerische Mittel:

a. Wir *multiplizieren* irgend eine von den Gleichungen mit einem beliebigen Faktor.

b. Wir *addieren* zwei oder mehrere Gleichungen.

c. Wir *subtrahieren* zwei Gleichungen oder die Summe mehrerer.

Selbstverständlich dürfen wir diese Operationen auch vereinigen, wodurch sich eine scheinbar ganz ausserordentliche Mannigfaltigkeit von Verfahren ergiebt, welche indessen prinzipiell immer nur auf die drei angegebenen hinauslaufen.

Wird beispielsweise die erste Gleichung (jene für den Bestandteil a mit einem Faktor, z. B. λ_a *multipliziert*, so ergiebt sich auf leicht ersichtliche Weise eine Gleichung, welche wohl keine besondere Bedeutung zu haben braucht, immerhin aber auch auf einen weiteren Bestandteil bezogen werden kann. Nennen wir diesen z. B. o und setzen $\lambda_a a_1 = o_1$, weiter $\lambda_a a_2 = o_2$ u. s. w., so erhalten wir die Gleichung:

$$x_1 o_1 + x_2 o_2 + \cdots\cdots + x_j o_j = 0.$$

Wir hätten dann um eine Gleichung mehr, aber diese ist für die Berechnung der Unbekannten $x_1 \ldots . x_j$ völlig entbehrlich, indessen kann an deren Stelle auch die erste Gleichung entfallen, aus welcher ja die neue entstanden ist.

Addiert man beispielsweise die zweite und dritte Gleichung, so ergiebt sich eine neue Gleichung, welche einem neuen Bestandteile p zugeschrieben werden kann; wir hätten dann statt:

$$x_1(b_1 + c_1) + x_2(b_2 + c_2) + \cdots + x_j(b_j + c_j) = 0,$$

einfacher:

$$x_1 p_1 + x_2 p_2 + \cdots + x_j p_j = 0.$$

Um die Betrachtung allgemeiner halten zu können, denken wir uns indessen die beiden Gleichungen für die Bestandteile b und c vorher mit je einem beliebigen Faktor λ_b und λ_c multipliziert; dann haben wir:

$$x_1(\lambda_b b_1 + \lambda_c c_1) + x_2(\lambda_b b_2 + \lambda_c c_2) + \cdots + x_j(\lambda_b b_j + \lambda_c c_j) = 0,$$

und:

$$p_1 = \lambda_b b_1 + \lambda_c c_1$$
$$p_2 = \lambda_b b_2 + \lambda_c c_2$$
$$\cdots\cdots\cdots\cdots$$

In analoger Weise könnten wir durch Subtraktion zweier Gleichungen, z. B. jener für die Bestandteile d und e unter Anwendung von Faktoren λ_d und λ_e eine Gleichung für einen Bestandteil q erhalten:

$$x_1(\lambda_d d_1 - \lambda_e e_1) + x_2(\lambda_d d_2 - \lambda_e e_2) + \cdots + x_j(\lambda_d d_j - \lambda_e e_j) = 0,$$

oder:

$$x_1 q_1 + x_2 q_2 + \cdots + x_j q_j = 0.$$

Keine von diesen neuen Gleichungen ist für die Werte der Unbekannten $x_1 x_2 \cdots x_j$ von irgend welcher Tragweite; dagegen kann irgend eine von den ursprünglichen beiden Gleichungen ausgelassen werden, wenn an ihrer Stelle die neue, aus ihnen entstandene Gleichung benutzt wird. Es dürfen aber in der gleichen Weise auch mehr als zwei Gleichungen, eventuell alle ursprünglichen Gleichungen zu je einer neuen vereinigt werden. Natürlich darf man auf gleichem Wege eine beliebige Anzahl neuer Gleichungen bilden.

5. Suchen wir nun diese rechnerischen Operationen zu interpretieren. Wir haben uns aus n indifferenten Stoffen $a\,b \ldots . n$ beliebig zusammengesetzte Mischungen hergestellt, so dass die Anzahl der Mischungen wenigstens um eine grösser ist als die Anzahl Bestandteile ($j \geq n + 1$). Wir sind nun im stande zu berechnen, in welchem Verhältnis diese Mischungen zur Anwendung kommen müssen, wenn aus einigen von denselben die übrigen so hergestellt werden sollen, dass

von keinem Bestandteil etwas fehlt oder übrig bleibt. Die entsprechenden Mengenverhältnisse sind eben durch die Verhältnisse der Grössen $x_1 x_2 \ldots x_j$ zu bestimmen; alle gleichnamig bezeichneten (z. B. positiven) x bedeuten Mischungen, welche in die Bestandteile $a\, b \ldots n$ zu spalten sind, während die übrigen Mischungen aus den gewonnenen Bestandteilen zusammengesetzt werden sollen.

Nun haben wir noch weitere Bestandteile o, p, q ... vorrätig; wir wollen dieselben in den bereits gegebenen Mischungen derart unterbringen, dass die Umsetzung wie früher möglich bleibt, obwohl vielleicht die frühere Beziehung zwischen Anzahl Bestandteile und Anzahl Mischungen $n + 1 \leqq j$ hinfällig wird. Es sei also früher geradezu $n = j - 1$ gewesen, so dass bei Hinkunft auch nur eines weiteren Bestandteiles bereits $n = j$ wird; kommen noch mehr Bestandteile hinzu, dann wird bereits $n > j$, und in keinem dieser Fälle $n \geqq j$ ist im allgemeinen die Umsetzung ausführbar. Wenn wir aber den Gehalt der einzelnen Mischungen an den neuen Bestandteilen o, p, q .. nicht willkürlich fixieren, sondern nach irgend einer von den vorhin aufgestellten algebraischen Regeln einstellen, so bleibt die Umsetzung möglich, obwohl die Anzahl Bestandteile gewachsen ist, während die Anzahl der an der Umsetzung beteiligten Mischungen ungeändert blieb.

Die Multiplikation einer Gleichung hat nun eine sehr durchsichtige Bedeutung; wir haben dann von dem Bestandteile o, für welchen wir die Gleichung:

$$x_1 o_1 + x_2 o_2 + \cdots + x_j o_j = 0$$

mit: $$o_1 = \lambda_a a_1 \qquad o_2 = \lambda_a a_2 \quad \ldots \quad o_j = \lambda_a a_j$$

aufgestellt haben, Mengen $o_1\, o_2 \ldots o_j$ anzuwenden, welche den früher beliebig gewählten Quantitäten $a_1 a_2 \ldots a_j$ proportioniert sind. Für jedes kgm a bringen wir λ_a kgm des Bestandteiles o in die Mischungen 1, 2, ... j. Dies können wir am bequemsten in der Art vornehmen, dass wir uns in Vorhinein eine Hilfsmischung von a mit o herstellen, in welcher die Mengen von a und o im Verhältnisse $1 : \lambda_a$ stehen. Von dieser Hilfsmischung nehmen wir dann statt der früher benutzten $a_1 a_2 \ldots a_j$ Gewichtseinheiten reines a jedesmal die $1 + \lambda_a$ fache Menge; damit bringen wir die frühere Menge von a und die $\lambda_a$fache Menge von o in die jeweilig zu bereitende Mischung. Die Hilfsmischung stellt also einen komplexen Bestandteil dar, welcher bei der nachfolgenden Umsetzung keine Zerlegung erleidet; wären z. B. a und o Späne zweier magnetischer Metalle, so könnten wir sie aus den Mischungen gemeinsam mit dem Magnet abscheiden, ohne eine Trennung derselben anstreben zu müssen; in einem chemischen Beispiele werden

wir hier Verbindungen wie H_2O oder CO_2 und dergl. als Bestandteile vorfinden.

Auch die Addition zweier oder mehrerer Gleichungen ist nun leicht verständlich; von dem Bestandteile p, welcher in unserer bezüglichen Gleichung vorkommt:

$$x_1 p_1 + x_2 p_2 + \cdots + x_j p_j = 0,$$

und für welchen wir gesetzt haben:

$$p_1 = \lambda_b b_1 + \lambda_c c_1, \quad p_2 = \lambda_b b_2 + \lambda_c c_2, \quad \ldots \quad p_j = \lambda_b b_j + \lambda_c c_j,$$

machen wir eben im Vorhinein zwei Hilfsmischungen. Auf die Gewichtseinheit des Bestandteiles b setzen wir λ_b Gewichtseinheiten von p hinzu; weiter mischen wir jede Gewichtseinheit c mit λ_c Gewichtseinheiten p. Statt $b_1 b_2 \ldots b_j$ Gewichtseinheiten des reinen Bestandteiles b verwenden wir dann zur Herstellung der Mischung 1, 2, ... j jedesmal die $(1 + \lambda_b)$fache Menge der ersten Hilfsmischung, und in gleicher Weise verfahren wir mit dem Bestandteile c. Unsere Gleichung für p giebt dann eben die Gehalte $p_1 p_2 \ldots p_j$ dieser Mischungen an dem Bestandteile p an, gerade so, wie in einem Sauerstoffsalze die Menge Sauerstoff sich aus dem Sauerstoffgehalt der basischen und des sauren Anhydrides zusammensetzt. Auch in diesem Falle kommen wir mit der gleichen Zahl unabhängiger Bestandteile aus, wie vorhin; statt n einfache Bestandteile verwenden wir n teilweise komplexe Bestandteile zur Herstellung der j verschiedenen Mischungen.

6. Wir sind nun zu dem chemisch interessantesten Falle gelangt, zur Subtraktion der unabhängigen Gleichungen. Für einen Bestandteil q hatten wir:

$$x_1 q_1 + x_2 q_2 + \cdots + x_j q_j = 0,$$

wobei:

$$\begin{aligned} q_1 &= \lambda_d d_1 - \lambda_e e_1 \\ q_2 &= \lambda_d d_2 - \lambda_e e_2 \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots \\ q_j &= \lambda_d d_j - \lambda_e e_j \end{aligned}$$

gesetzt wurde.

Rechnerisch ist dieser Fall gar nicht der Erwähnung wert, denn algebraisches Addieren umfasst eben auch das Subtrahieren. Gleichwohl müssen wir diesen Fall sehr genau in Augenschein nehmen, um die chemische Seite derselben hervorzukehren; hätten wir nicht diese Absicht gehabt, so hätten wir uns auch die Diskussion der vorangehenden Fälle ersparen können. Man kann wohl eine Mischung bereiten, in welcher pro Gewichtseinheit des Bestandteiles d je λ_d Gewichtseinheiten

des Bestandteiles q vorhanden sind; aber man kann nicht ebenso eine Hilfsmischung bereiten, in welcher pro Gewichtseinheit des Bestandteiles e je λ_e Gewichtseinheiten des Bestandteiles q fehlen, sofern eben e nicht selbst schon aus q und irgend einem anderen Bestandteile zusammengesetzt ist. Stehen wir also vor der Aufgabe, Mischungen zu machen, in welchen der Gehalt an q nach den vorstehenden Formeln geregelt ist, so werden wir häufig gezwungen sein, ohne Hilfsmischungen, d. h. mit den reinen Bestandteilen selbst zu operieren. Wir brauchen dann zur Herstellung jeder einzelnen abgeleiteten Mischung eine grössere Anzahl getrennter Körper, als zur Herstellung der ursprünglichen Mischungen, in welchen der Bestandteil q gar nicht vorkommt, oder zur Herstellung von abgeleiteten Mischungen, in welchen der Gehalt an q nach dem Schema der Multiplikation oder Addition zu regeln ist.

7. Es ist keineswegs gleichgültig, wieviel verschiedene Stoffe notwendig sind, wenn man jede einzelne von den Mischungen oder Verbindungen separat für sich gewinnen will, welche an einer bestimmten Reaktion teilnehmen; diese Zahl giebt uns ja an, wieviel Bestandteile durch die vorliegende Reaktion notwendig erkannt werden müssen. Wir können nicht a priori wissen, ob z. B. Sauerstoff ewig unzerlegbar bleiben wird, oder ob jemals eine Spaltung desselben gelingen kann; sollte aber einmal eine Spaltung desselben erfolgen, so würde sie sich eben dadurch bemerkbar machen, dass die Produkte irgend einer Reaktion, an welcher Sauerstoff teilnimmt, einen höheren Grad von Verschiedenheit aufweisen, als nach den bisherigen Erfahrungen erwartet werden könnte.

Wir wollen nun die Stoffe, in welche unsere Mischungen nach dem jetzigen Stande unseres Könnens überhaupt spaltbar sind, oder in welche sie jemals künftig gespalten werden könnten, kurzweg Bestandteile nennen; dagegen wollen wir die Stoffe, in welche sie bei einer vorliegenden Reaktion wirklich gespalten werden, als die bei dieser Reaktion erkennbaren oder kurzweg als die erkennbaren oder notwendigen Bestandteile bezeichnen.

Wir haben nun gesehen, dass die Spaltung komplexer Bestandteile rechnerisch durch die Subtraktion der unabhängigen Gleichungen angezeigt ist; es wäre indessen ein Irrtum, diese Subtraktion als hinreichend für das Bestehen einer Spaltung komplexer Bestandteile anzusehen. Es tritt vielmehr noch die weitere Bedingung hinzu, dass bei der betrachteten Reaktion auch mehr als ein Produkt entstehe; in unseren Gleichungen, in welchen alle Gehalte $a_1 a_2 \ldots . b_1 b_2 \ldots$ u. s. w.

als notwendig positive Grössen zu denken sind, müssen also für den Fall einer Spaltung komplexer Bestandteile wenigstens zwei positive und wenigstens zwei negative x auftreten; denn hätten alle x bis auf eines ein gleiches Vorzeichen, so könnten die zugehörigen Mischungen geradezu als die erkennbaren Bestandteile der letzten Mischung angesehen werden, ohne Rücksicht darauf, ob sie noch weiter zusammengesetzt sind, und ob die Zusammensetzung aus den (ferneren) Bestandteilen eine abhängige ist oder nicht, und ob eventuell die Abhängigkeitsbeziehung durch Subtraktionen ausgedrückt ist oder nicht. Die Subtraktion ist für die Vermehrung der erkennbaren Bestandteile eine notwendige, aber nicht auch schon eine hinreichende Bedingung.

Bei einer Umsetzung von Stoffen mit unabhängiger Zusammensetzung muss die Zahl der erkennbaren Bestandteile kleiner sein als die Zahl der reagierenden Stoffe. Ist die Zahl der Bestandteile überhaupt grösser, so müssen unter ihnen Abhängigkeitsbeziehungen vorliegen, welche indessen derart sein können, dass die Zahl der erkennbaren Bestandteile durch dieselben nicht vermehrt wird. Nun liegt das charakteristische Merkmal einer wahren chemischen Wechselzersetzung offenbar darin, dass die Zahl der erkennbaren Bestandteile nicht mehr der $n+1$-Regel folgt, sondern grösser ist. Dieser Fall liegt nun nach dem bisher Gesagten vor, wenn

a. aus mehr als einem ursprünglichen Körper mehr als ein Produkt entsteht;

b. wenn mehr Bestandteile überhaupt vorhanden sind als reagierende Stoffe, und unter diesen Bestandteilen Abhängigkeitsbeziehungen vorliegen, welche durch Subtraktionen der als unabhängig angesehenen Bestandteile ausgedrückt werden müssen.

Man sieht, dass zu einer Wechselzersetzung wenigstens vier reagierende Stoffe nötig sind, und zwar wenigstens zwei ursprüngliche und zwei entstehende, und man kann sich die Frage nach der möglichen Maximalzahl der erkennbaren Bestandteile vorlegen. Hierfür ist nun eine sehr einfache Regel ableitbar; denkt man sich, dass in eine Reaktion die Mischungen oder Verbindungen 1, 2 . . . . f eintreten, während die Mischungen g . . . . j entstehen, so wird sich die ganze erste Mischung im äussersten Falle so in verschiedene Stoffe spalten können, dass je einer davon in die Mischungen g . . . . j eingeht; dies giebt also maximal $j-f$ erkennbare Bestandteile. Nun gilt das Gleiche für die zweite Mischung: sie kann sich in höchstens $j-f$ erkennbare Teile zerlegen; fährt man so fort, so hat man für

f ursprüngliche Körper maximal $f(j-f)$ erkennbare Bestandteile. Die Formel bleibt natürlich auch ungeändert, wenn die Reaktion in umgekehrter Richtung vor sich geht, und $j-f$ als die ursprünglichen, f als die entstehenden Mischungen angesehen werden.

Darnach können bei einer Reaktion von vier Verbindungen höchstens vier erkennbare Bestandteile auftreten[1]); bei fünf reagierenden Körpern höchstens sechs (3×2); bei sechs reagierenden Körpern höchstens neun erkennbare Bestandteile (3×3). Würden indessen bei sechs reagierenden Körpern nicht drei Produkte, sondern vier oder zwei in Frage kommen, so hätte man höchstens acht erkennbare Bestandteile. Mit wachsender Zahl reagierender Körper wird natürlich die mögliche Maximalzahl erkennbarer Bestandteile immer grösser, doch dürfte sich kaum Gelegenheit zur praktischen Anwendung dieses Ergebnisses bieten.

Die Formel bleibt indessen auch für Reaktionen mit weniger als vier reagierenden Körpern gültig; setzt man nur die Bildung eines Produktes voraus, oder den Zerfall eines Stoffes in mehrere andere, so umfasst die Formel $f(j-f)$ sogar die $n+1$-Regel als speziellen Fall.

8. Wir sehen nun, dass bei Mischungen von abhängiger Zusammensetzung (und damit auch bei chemischen Verbindungen überhaupt) sich die Zahl der unabhängigen Stoffgleichungen keineswegs mit der Anzahl jener verschiedenen Bestandteile zu decken braucht, welche man benutzen muss, wenn man jede von den beteiligten Mischungen oder Verbindungen einzeln für sich darstellen will. Daraus entspringt nun ein scheinbarer Widerspruch, weil die zur Einzeldarstellung der Mischungen (resp. Phasen) unumgänglich nötigen Stoffe von Herrn Gibbs als unabhängige Bestandteile bezeichnet werden. Wenn man dieser Bezeichnungsweise treu bleiben wollte, so wird man in der Chemie oft (z. B. schon bei jeder Wechselzersetzung von Salzen) die Anzahl der „unabhängigen“ Bestandteile grösser haben als die Zahl der unabhängigen Gleichungen. Es wird sich daher wohl empfehlen, die betreffenden Bestandteile anders zu benennen, und sie (so wie es schon oben geschehen ist, und wie ich dies auch schon bei früheren Gelegenheiten vorgeschlagen habe) als die erkennbaren Bestandteile zu bezeichnen. Der Sinn dieser Bezeichnung dürfte nun genügend verständlich sein; wenn irgend ein komplexer Bestandteil bei einer Reaktion ungespalten

---

[1]) Das von mir in den „Proportionen“: diese Zeitschrift **22**, 260 gegebene Beispiel $KClO_3 + NaJ = NaJO_3 \times KCl$ mit vermeintlich fünf (erkennbaren) Bestandteilen war also falsch; es reichen vier, indem KCl als komplexer Bestandteil im $KClO_3$ auftritt.

aus Verbindung in Verbindung übergeht, so haben wir gar keine Gelegenheit, bei dieser Reaktion zu erkennen, ob und wie er zusammengesetzt ist; er ist und bleibt für uns ein Bestandteil, wenn er sich auch vielleicht bei anderen Gelegenheiten spalten lässt.

Die Quantitäten irgend eines Bestandteiles in einer Reihe von Mischungen brauchen indessen keineswegs ganz willkürliche (rechnerisch unabhängige) zu sein, und doch kann sich die Gegenwart dieses Bestandteiles bei der Reaktion verraten; der Bestandteil kann erkennbar sein, obwohl er nur in rechnerisch abhängigen Mengen vorkommt. Dies ist der Fall, wenn die Reaktion wenigstens zwei Produkte aus wenigstens zwei Edukten liefert, und wenn die Quantitäten des abhängigen Bestandteiles aus den Quantitäten der unabhängigen durch Subtraktion resultieren.

Die Subtraktion entspricht nun in jedem Falle, auch bei nur einem Edukt oder Produkt, einer chemischen Substitution. In dem von uns diskutierten Beispiele:

$$x_1 q_1 + x_2 q_2 + \dots + x_j q_j = 0,$$

entsprechend der kombinierten Gleichung:

$$x_1(\lambda_d d_1 - \lambda_e e_1) + x_2(\lambda_d d_2 - \lambda_e e_2) + \dots + x_j(\lambda_d d_j - \lambda_e e_j) = 0$$

substituiert jede Gewichtseinheit des Bestandteiles e je λ_e Gewichtseinheiten des Bestandteiles q, während bei Abwesenheit von e jede Gewichtseinheit d sich mit je λ_d Gewichtseinheiten q verbinden, addieren würde.

Es ist evident, dass von einer Substitution nur in solchen Fällen gesprochen werden kann, in welchen im Widerspruch mit der (für Stoffe von unabhängiger Zusammensetzung geltenden) $n+1$-Regel die Anzahl der Bestandteile wenigstens ebenso gross ist, als die Zahl der Stoffe, welche an der Umsetzung beteiligt sind. Allein diese Bestandteile brauchen nicht auch bei dieser Umsetzung erkennbare Bestandteile zu sein; sie können durch anderweitige Reaktionen erkannte oder vielleicht gar nur fingierte Bestandteile sein. Wenn man verschiedene „Atome“ des gleichen Stoffes formal als verschiedene Bestandteile behandelt, so kann man oft ohne Schwierigkeit die Zahl der Bestandteile gleich oder grösser erhalten, als die Zahl der reagierenden Körper, und kann dann auch von der Substitution ausgiebigen Gebrauch machen.

Ein Zwang zur Auffassung gewisser Reaktionen unter dem Schema der Substitution ist aber auch dort nicht vorhanden, wo die Anzahl der unentbehrlichen, der erkennbaren Bestandteile die Zahl der reagierenden Körper erreicht oder übersteigt, obwohl in diesem Falle das

Substitutionsschema wenigstens einen Ausdruck für die Abhängigkeitsgesetze in der Zusammensetzung chemischer Verbindungen bietet.

Die hier gegebenen Darlegungen finden eine bemerkenswerte Anwendung in der Phasenregel des Herrn Gibbs. Wenn man sich überzeugt hat, dass die erkennbaren Bestandteile reagierender Stoffe keineswegs mit den unabhängigen Bestandteilen derselben identisch zu sein brauchen, und dass die Anzahl der erkennbaren Bestandteile gelegentlich auch grösser (wenn auch nie kleiner) sein kann als jene der unabhängigen, so kann man nicht daran zweifeln, dass in die Phasenregel in allen chemischen Fällen die erkennbaren Bestandteile eingesetzt werden müssen. Daraus ergeben sich aber jene Folgerungen betreffs des Zusammenhanges der physikalischen Eigenschaften chemischer Individuen, welche an einer bestimmten Reaktion beteiligt sind, auf welche ich in einer vorangehenden Arbeit[1]) hingewiesen habe.

9. Resumé. Es ist früher von mir dargelegt worden, warum manche Gleichungen für die algebraische Summe der einzelnen Bestandteile bei einer Reaktion in gewissen Fällen von den übrigen mathematisch abhängig sein müssen. Die verschiedenen Formen dieser Abhängigkeit sind hervorgehoben und interpretiert worden; dabei ergab sich dass die Subtraktion unabhängiger Gleichungen der chemischen Substitution entspricht. Es ist gezeigt worden, dass bei Substitutionsvorgängen die Anzahl der unabhängigen Gleichungen kleiner sein kann als die Anzahl der Stoffe, welche zur Einzeldarstellung aller, an der Reaktion beteiligten Stoffe erforderlich und hinreichend sind, und zwar ist dies der Fall, wenn mehr als ein Edukt und mehr als ein Produkt in Frage kommt. Der Unterschied zwischen unabhängigen und erkennbaren Bestandteilen ist hervorgehoben und auch eine Formel für die mögliche Maximalzahl der letzteren gegeben worden. Es wurden die Merkmale einer chemischen Wechselzersetzung angegeben, die Beziehung dieser Ergebnisse zur Phasenregel von Gibbs berührt, die Bezeichnung der erkennbaren Bestandteile in dieser als der „unabhängigen“ verworfen und endlich wurden gewisse Bedingungen genauer präzisiert, unter welchen (nach früheren Entwicklungen des Verfassers) aus der Phasenregel physikalische Beziehungen unter den an einer Reaktion beteiligten, chemischen Individuen erschlossen werden dürfen.

[1]) Phasenregel etc.: Diese Zeitschr. **24**, 315—324.

Kladno, am 1. Februar 1898.

Ueber die innere Reibung elektrolytischer Lösungen.

Von

Hans Euler.

(Mit 1 Figur im Text.)

Das wichtigste Resultat, welches sich über die innere Reibung von Salzlösungen ergeben hat, ist das Gesetz von Arrhenius[1]):

$$H(x) = A^x \quad (I)$$

bezw. für Mischungen: $$H(x, y) = A^x B^y. \quad (II)$$

[$H(x)$ und $H(x, y)$ = spezifische innere Reibung der Lösung; x und y = Konzentration, A und B spezifische Reibungkonstanten der gelösten Salze.]

Neben den Bestätigungen dieses Gesetzes durch Reyher[2]), Wagner[3]) und andere Autoren liegt noch eine in neuester Zeit erschienene Arbeit von Kanitz[4]) vor, welche die Gültigkeit der Formel (II) für Mischungen zweier Salze beweist.

Bemerkenswert sind im übrigen — ausser dem schon 1856 von G. Wiedemann aufgestellten Parallelismus zwischen innerer Reibung und Leitfähigkeit — zwei von Wagner gefundene Beziehungen, nämlich, dass sich die Reibung von Salzlösungen additiv aus derjenigen der einzelnen Ionen zusammensetzt, und ferner, dass zwischen der Reibung und dem Atomgewicht ein gewisser Zusammenhang im Sinne des periodischen Systems besteht. Bredig[5]) hat denselben später in Analogie mit der Wanderungsgeschwindigkeit besonders anschaulich dargestellt.

Diese Sätze, denen übrigens auch eine Reihe von Ausnahmen gegenüberzustehen schien, sind indessen qualitativer Natur geblieben.

Es ist der Zweck des Folgenden, zunächst

---

[1]) Diese Zeitschr. **1**, 285. [2]) Diese Zeitschr. **2**, 744 (1888).

[3]) Diese Zeitschr. **5**, 30 (1890). [4]) Diese Zeitschr. **22**, 336 (1897).

Weitere Litteratur über das vorliegende Thema: Brückner, Wied. Ann. **42** 287 (1891). — Mützel, Wied. Ann. **43**, 43 (1891). — Lauenstein, Diese Zeitschrift **9**, 417 (1892). — Siehe ferner Ostwald, Lehrbuch der Allgem. Chemie (2. Aufl.) I, 563.

[5]) Diese Zeitschr. **13**, 243 (1894).

1) Das Gesetz aufzustellen, nach welchem die Reibung einer Salzlösung sich aus der Reibung der Ionen ergiebt.

2) Für jede Ionengattung den Reibungskoëffizienten zu ermitteln.

3) Die so erhaltenen Konstanten mit den Wanderungsgeschwindigkeiten zu vergleichen.

I.

Das gesuchte Gesetz ergiebt sich ohne weiteres aus dem von Arrhenius (Formel II), das man auf die Molekelarten eines einzelnen Elektrolyten anzuwenden hat.

Bezeichnen wir mit S die Reibungskonstante des nicht dissociierten Anteiles, mit x dessen Konzentration, mit A und y, bezw. K und y die gleichen Grössen für Anion and Kation, so ist die innere Reibung der Lösung:

$$H = S^x A^y K^y,$$

und für Normallösungen gilt, wenn α den Dissociationsgrad bedeutet:

$$H = S^{(1-\alpha)} A^\alpha K^\alpha.$$

Sind nun für irgend ein Salz von den drei Reibungskoëffizienten S, A und K zwei bekannt, so sind wir im stande, die Koëffizienten für alle anderen Ionen zu berechnen. Nun zeigt ein Vergleich der inneren Reibung sehr stark dissociierter Salze mit der Wanderungsgeschwindigkeit ihrer (elementaren) Ionen einen weitgehenden Parallelismus. Man beachte z. B., dass Ionen gleicher Beweglichkeit, wie K und NH_4, Rb und Cs u. a. fast genau die gleiche Reibung hervorbringen; und es ist zu berücksichtigen, dass auch hier noch der Dissociationsgrad einen merklichen Einfluss ausüben muss.

Nehmen wir auf Grund dieser Erwägung an, dass z. B. K und A, welche gleich schnell wandern, auch übereinstimmende Reibungskonstanten besitzen, so erhalten wir für die Normallösung des erwähnten Salzes, da nach unserer Annahme $A = K = I$ ist, aus:

$$H = S^{(1-\alpha)} A^\alpha K^\alpha,$$
$$H = S^{(1-\alpha)} I^{2\alpha}.$$

Es bleibt nur noch S zu bestimmen, dem, wie man sieht, mehr die Bedeutung eines Korrektionsfaktors zukommt.

Diese Zahl wird exakt auf folgendem Wege gefunden. Man fügt zu der oben aufgestellten Gleichung eine zweite derselben Art, indem man $H_{(1)}$ diesmal aus der für $^1/_4$ (bezw. $^1/_2$ oder $^1/_8$) normale Lösung experimentell gefundenen Konstanten nach Arrhenius berechnet und den für die gleiche Verdünnung geltenden Dissociationsgrad einführt.

Man erhält so für KCl aus:

$$H_{(1)} = S^{(1-\alpha)} I^{2\alpha},$$
$$H'_{(1)} = S^{(1-\alpha')} I^{2\alpha'}$$

mit S gleichzeitig $I = K = Cl$.

Mit Hilfe des Wertes für K, bezw. Cl lassen sich nun alle übrigen Konstanten ermitteln, und man hätte demgemäss für jedes Salz auch dessen eigenes S in Rechnung setzen können. Da indessen die S-Werte durch kleine Versuchsfehler stark beeinflusst werden — sie schwanken zwischen 1·15 und 1·25, so habe ich es vorgezogen, zwei Mittelwerte anzuwenden, und zwar 1,2 für Chloride, 1,17 für alle übrigen Elektrolyte.

In dieser Weise sind die folgenden Zahlen erhalten. Benutzt wurden die für 25° gefundenen Daten, und zwar in erster Linie diejenigen von Wagner. Ausgeschlossen wurden nur die verhältnismässig schwach dissociierten Salze ($\alpha < 0{\cdot}4$), wo S sehr überwiegenden Einfluss auf das Resultat gewinnt, und Ionen vom Typus $\ddot{M}Cl$ stören, ferner diejenigen, für welche der Dissociationsgrad in 1-normaler Lösung nicht ermittelt werden konnte, und wahrscheinlicher Versuchsfehler wegen K_2SO_4 und $ZnCl_2$.

Salz	Reibungskonstanten 1 g-Mol. im Liter	α	Zur Berechnung angewandt	Berechnet 1 g Ion im Liter
KCl	0·9872	0·75	—	K = 0·962 Cl = 0·962
NH_4Cl	0·9884	0·75	Cl = 0·962	NH_4 = 0·963
$NaCl$	1·0973	0·67	Cl = 0·962	Na = 1·091
$RbCl$	0·9846	0·75	Cl = 0·962	Rb = 0·958
$CsCl$	0·9775	0·75	Cl = 0·962	Cs = 0·949
$LiCl$	1·1423	0·60	Cl = 0·962	Li = 1·150
$NaBr$	1·0639	0·80	Na = 1·091	Br = 0·946
$\frac{CaCl_2}{2}$	1·075	0·58	Cl = 0·962	Ca = 1·032
$\frac{SrCl_2}{2}$	1·0674	0·58	Cl = 0·962	Sr = 1·020
$\frac{BaCl_2}{2}$	1·0572	0·58	Cl = 0·962	Ba = 1·003
$\frac{MgCl_2}{2}$	1·0940	0·53	Cl = 0·962	Mg = 1·048
$\frac{CuCl_2}{2}$	1·0977	0·48	Cl = 0·962	Cu = 1·036
$\frac{Na_2SO_4}{2}$	1·1058	0·45	Na = 1·091	[SO_4 = 0·946]
$\frac{Li_2SO_4}{2}$	1·1372	0·40	Li = 1·150	[SO_4 = 0·948]
KNO_3	0·9753	0·65	K = 0·962	NO_3 = 0·919

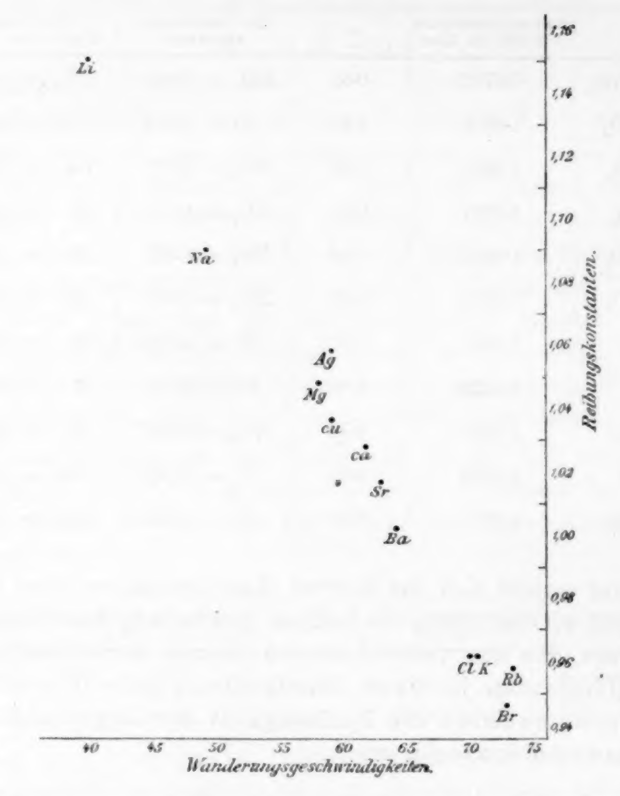
Salz	Reibungskonstanten 1 g-Mol. im Liter	α	Zur Berechnung angewandt	Berechnet 1 g-Ion im Liter
NH_4NO_3	0·9722	0·65	NH_4 = 0·963	NO_3 = 0·915
$NaNO_3$	1·0655	0·64	Na = 1·091	NO_3 = 0·927
$\frac{CaNO_3}{2}$	1·0533	0·50	NO_3 = 0·927	Ca = 1·023
$\frac{SrNO_3}{2}$	1·0491	0·50	NO_3 = 0·927	Sr = 1·015
$\frac{BaNO_3}{2}$	1·0437	0·50	NO_3 = 0·927	Ba = 1·004
$AgNO_3$	1·0576	0·58	NO_3 = 0·927	Ag = 1·059
HCl	1·0671	0·80	Cl = 0·962	H = 1·085
HBr	1·0320	0·85	Br = 0·946	H = 1·063
HNO_3	1·0266	0·75	NO_3 = 0·927	H = 1·060
KOH	1·1294	0·80	K = 0·962	OH = 1·164
$NaOH$	1·2355	0·80	Na = 1·091	OH = 1·148

Zunächst ergiebt sich das Resultat, dass elementare Ionen gleicher Beweglichkeit wirklich stets die Reibung gleichmässig beeinflussen, und ferner, dass die aus verschiedenen Salzen berechneten Reibungskoëffizienten je einer Ionengattung gute Übereinstimmung zeigen, wodurch die Zulässigkeit der angewandten Berechnungsweise erwiesen wird.

Ion	Berechnet aus:	Reibungs-koëffizienten	Ion	Berechnet aus:	Reibungs-koëffizienten
Ca	$CaCl_2$	1·032	$[SO_4]$	Na_2SO_4	0·946
	$Ca(NO_3)_2$	1·023		Li_2SO_4	0·948
Sr	$SrCl_2$	1·020	H	HCl	1·085
	$Sr(NO_3)_2$	1·015		HBr	1·063
Ba	$BaCl_2$	1·003		HNO_3	1·060
	$Ba(NO_3)_2$	1·004	OH	KOH	1·164
NO_3	KNO_3	0·919		$NaOH$	1·148
	NH_4NO_3	0·915			
	$NaNO_3$	0·927			

II.

Um die Beziehung zwischen den Reibungskoëffizienten und Wanderungsgeschwindigkeiten anschaulich zu machen, sind diese Werte in umstehender Figur als Ordinaten, bezw. Abscissen eingetragen. Der Zusammenhang zwischen beiden Grössen zeigt sich deutlich.



I.	II.	III.	IV.
	$U(V)$	$\left(\frac{A}{K}\right) - 0{\cdot}68$	$\left(\frac{A}{(K)} - 0{\cdot}68\right) \cdot \frac{U}{(V)} = K$
Li	39·8	0·47	18·7
Na	49·2	0·411	20·2
Mg	58	0·368	21·3
Ag	59	0·379	22·4
Cu	59	0·356	21·0
Ca	62	0·348	21·6
Sr	63	0·337	21·2
Ba	64	0·323	20·7
Cl	70·2	0·282	19·8
NH_4	70·4	0·283	19·9
K	70·6	0·282	19·9
Br	73	0·266	19·4
Rb	73·5	0·278	20·4
Cs	73·6	0·269	19·8

Es lassen sich auch die Reibungskonstanten A bez. K algebraisch als einfache Funktionen der Beweglichkeiten U oder V darstellen:

$$\left(\frac{A}{(K)} - 0{\cdot}68\right) \cdot \frac{U}{(V)} = \text{konst.}$$

Wie angenähert diese Gleichung Gültigkeit hat, zeigt Spalte IV nebenstehender Tabelle.

III.

Unsere Regel besitzt zwei vollständige Ausnahmen, auf welche ich besonders die Aufmerksamkeit lenken möchte. Es sind die Ionen *H* und *OH*[1]), für welche wir als Produkt $\frac{U}{(V)} \cdot (H - 0{\cdot}68)$ die Zahlen 126·7, bezw. 78·5 erhalten.

Es dürfte dieses Ergebnis sich nicht anders als durch die Annahme erklären lassen, dass diese Ionen eine von den übrigen wesentlich verschiedene Konstitution besitzen.

Ich habe vor kurzer Zeit[2]) eine derartige Hypothese ausgesprochen, deren Hauptinhalt war, dass zugleich mit der Spaltung der Salzmolekeln in Ionen eine Verbindung derselben mit dem Lösungsmittel eintritt, *H* und *OH* aber hiervon eine Ausnahme machen.

Dieser Satz, für welchen übrigens noch eine Reihe anderer Thatsachen spricht, scheint mir durch das Ergebnis dieser Rechnungen eine weitere Stütze erhalten zu haben.

IV.

Es erübrigt hier noch, kurz auf die vielfach besprochene Erscheinung der „negativen Reibung“ einzugehen, für welche bis jetzt eine annehmbare Deutung nicht gegeben werden konnte. Bekanntlich besitzen gewisse Salzlösungen eine kleinere Reibung als reines Wasser; nach den oben berechneten Koëffizienten zeigen diese Eigenschaft diejenigen elementaren Ionen (abgesehen von *H* und *OH*), deren Beweglichkeit grösser ist als 64.10^{-7}.

Die Verhältnisse scheinen mir hier folgendermassen zu liegen:

Die Änderung der Viskosität des Wassers, welche durch ein Grammion hervorgebracht wird, ergiebt sich aus zwei verschiedenen Wirkungen.

1. Die Atome vergrössern primär (wie jede nicht geladene Molekel) die innere Reibung, und zwar im umgekehrten Verhältnis ihrer Wanderungsgeschwindigkeit.

2. Die elektrische Ladung der Ionen bewirkt eine Kompression (Elektrostriktion) des Wassers, wodurch dessen Reibung vermindert wird.

---

[1]) Das hier wohl mit den elementaren Ionen verglichen werden darf.

[2]) Wied. Ann. **63**, 273.

Je nachdem der erste oder zweite Einfluss überwiegt, wird der Koëffizient grösser oder kleiner als 1.

In der oben gegebenen Formel stellt 0·68 somit die spezifische Zähigkeit des Wassers unter der Wirkung 2) dar, oder den Koëffizienten eines Grammions von der Wanderungsgeschwindigkeit ∞.

Die Verminderung der inneren Reibung des Wassers durch Druckzunahme ist zuerst von Röntgen[1]), später von Warburg und Sachs[2]) und besonders eingehend von Cohen[3]) nachgewiesen worden. Bezüglich der Elektrostriktion verweise ich auf die bekannte Arbeit von Drude und Nernst[4]).

Recht beweisend scheint mir der Einfluss der Temperatur zu sein. Während die spezifische Zähigkeit aller Lösung von Nichtelektrolyten mit steigender Temperatur abnimmt[5]), verhalten sich die Lösungen stark dissociierter Elektrolyte gerade entgegengesetzt, und andererseits hat Cohen[6]) nachgewiesen, dass mit steigender Temperatur der Einfluss des Druckes auf die innere Reibung so schnell abnimmt, dass er bei 50° wahrscheinlich ganz verschwindet. Es dürfte somit kein Salz bei 50° „negative Reibung“ zeigen.

Ich wiederhole die gewonnenen Resultate.

1. Die innere Reibung der Elektrolyte ergiebt sich aus der inneren Reibung der Ionen und des nichtdissociierten Anteiles nach dem Ausdruck: $H = S^x A^y K^y$, und es lassen sich hieraus die Konstanten für die einzelnen Ionen berechnen.

2. Es besteht eine quantitative Beziehung zwischen den Reibungskoëffizienten der elementaren Ionen und den Wanderungsgeschwindigkeiten.

3. Das Verhalten von H und OH stützt eine früher vom Verfasser aufgestellte Hypothese über die Konstitution der Ionen.

4. Es wird eine Deutung der „negativen Reibung“ gegeben.

---

1) Wied. Ann. **22**, 510 (1884).
2) Wied. Ann. **22**, 518 (1884).
3) Wied. Ann. **45**, 666 (1892).
4) Diese Zeitschr. **15**, 79 (1894).
5) Arrhenius, l. c. 288.
6) loc. cit. 677.

Stockholms Högskola, Physikalisches Institut.

Gleichgewichte im System: Wasser, Aether und Bernsteinsäurenitril.

Von

F. A. H. Schreinemakers.

(Mit 9 Figuren im Text.)

In diesem System, aus den Komponenten: Wasser, Äther und Bernsteinsäurenitril (im folgenden setze ich nur einfach „Nitril") bestehend, können nicht allein zwei flüssige Schichten auftreten, sondern bei bestimmten Temperaturen und Konzentrationen können auch drei flüssige Schichten miteinander in Gleichgewicht sein.

Systeme, wobei nur zwei flüssige Schichten auftreten, habe ich in vorigen experimentellen und theoretischen Abhandlungen schon besprochen; in einer folgenden Abhandlung werde ich die Systeme mit drei flüssigen Schichten auch einer theoretischen Betrachtung unterwerfen; ich beschränke mich jetzt nur auf die Mitteilung der erhaltenen Resultate. Zur Bestimmung der Mengen Wasser, Äther und Nitril in einer Lösung wurde eine gewogene Menge der Lösung in ein U-Rohr gebracht und durch dieses ein Strom CO_2-freier und über $CaCl_2$ getrockneter Luft gesaugt. Die mit Äther- und Wasserdampf gesättigte Luft wurde weiter durch zwei $CaCl_2$-Röhren gesaugt, welche das Wasser zurückhielten. Wenn Gewichtskonstanz von U-Rohr plus $CaCl_2$-Röhren eintrat, war die Menge des Äthers also bestimmt. Die Menge des Nitrils ist öfters bestimmt worden, indem das Durchsaugen von Luft so weit fortgesetzt wurde, bis aus dem U-Rohre alles Wasser verschwunden war, und nur allein das Nitril übrig blieb. Doch geht dabei, wie einige Versuche lehrten, etwas Nitril verloren. Z. B. 180 mg Nitril in ein U-Rohr gebracht, verlor in 30 Tagen bei Sommertemperatur und bei fortwährendem Durchsaugen von Luft 120 mg, also 4 mg pro Tag.

Öfters bestimmte ich auf vorige Weise nur allein die Äthermenge, und bestimmte das Nitril, indem ich eine abgewogene Menge der Lösung mit starker KOH kochte und das entstandene NH_3 nach Abdestillieren mit H_2SO_4-Lösung titrierte.

Beide Methoden gaben öfters übereinstimmende Resultate, jedoch auch wohl einige Male Abweichungen von 1 % bis 2 %. Diese Fehler haben jedoch auf den allgemeinen Gang der Erscheinungen keinen Einfluss. Welcher der Bestimmungsweisen des Nitrils ich folgte, war ganz abhängig von dem Nitril-Gehalt der Lösung und von der Menge der Schicht, welche mir zur Verfügung stand.

Gleichgewichte mit zwei Komponenten.

Der Grundbau für das System: Wasser, Äther und Nitril wird geliefert durch die drei Systeme zweier Stoffe, nämlich:

H_2O und $(C_2H_5)_2O$
H_2O und Nitril
$(C_2H_5)_2O$ und Nitril.

Das Gleichgewicht zwischen Wasser und Äther ist durch Herrn Klobbies Untersuchung bekannt [1]). Von der kryohydratischen Temperatur ab, wo Eis auskrystallisiert, und so weit dieses System untersucht worden ist, giebt es immer zwei flüssige Schichten, welche miteinander in Gleichgewicht sein können.

Das Gleichgewicht zwischen Wasser und Nitril habe ich schon früher bestimmt [2]). Bei $+18.5^0$ tritt ein Quadrupelpunkt auf, in welchem, abgesehen von der Dampfphase, die Reaktion ist:

$$N + L_W \rightleftarrows L_n$$

worin N das feste Nitril angiebt, L_W die Lösung, welche am meisten Wasser und L_n diejenige, welche am meisten Nitril enthält.

Bei niedriger Temperatur besteht also nur das Gleichgewicht $N + L_W$; oberhalb 18.5^0 treten jedoch zwei Gleichgewichte auf, nämlich: $N + L_n$ und $L_W + L_n$.

Das Gleichgewicht: $N + L_W$ endet bei niedriger Temperatur im kryohydratischen Punkte -1.2^0; das Gleichgewicht $N + L_n$ endet bei $+54.5^0$, der Schmelzpunkt des Nitrils; das Gleichgewicht $L_W + L_n$ endet bei $+55.5^0$, wo beide flüssigen Schichten identisch werden.

Von dem Gleichgewicht zwischen Äther und Nitril habe ich nur einzelne Punkte bestimmt. Dieses Gleichgewicht ist dem vorigen zwischen Wasser und Nitril ganz ähnlich. Es tritt nämlich auch hier ein Quadrupelpunkt auf, wo die Reaktion, abgesehen von der Dampfphase:

$$N + L_E \rightleftarrows L_n$$

ist. In dieser Gleichung giebt L_E die Lösung an, welche am meisten Äther enthält; L_n diejenige, welche am meisten Nitril enthält.

---

[1]) Diese Zeitschr. **24**, 615. [2]) Diese Zeitschr. **23**, 418.

Die Temperatur, wobei dieser Quintupelpunkt auftritt, ist auf $\pm 33^0$ bestimmt worden. Es kann jedoch wohl sein, dass sie noch etwas höher ist, da, wie wir später sehen werden, die Anwesenheit von sehr kleinen Mengen Wasser die Umwandlungstemperatur von Nitril in Äther stark herunterdrückt.

Unterhalb dieser Umwandlungstemperatur haben wir das Gleichgewicht: $N + L_E$, dass sich (natürlich, wenn nichts neues auftritt) nach niedriger Temperatur fortsetzt, bis Äther als feste Phase auftritt.

Oberhalb der Umwandlungstemperatur haben wir das Gleichgewicht $N + L_n$, das im Schmelzpunkt des Nitrils endet, und das Gleichgewicht: $L_E + L_n$. Dieses letztere Gleichgewicht habe ich nur in geschlossenen Röhren verfolgen können. Es ergab sich, dass beide flüssigen Schichten nur sehr allmählich in ihrer Zusammensetzung einander nähern, und dass sie bei 90^0 noch sehr viel in Zusammensetzung verschieden sind, sodass die kritische Mischungstemperatur (wenn sie auftritt) sehr hoch liegen muss. Man sieht also, dass die Gleichgewichte, welche im System Äther und Nitril auftreten, dieselben sind, als im System Wasser und Nitril. Nur liegt im letzten System die Umwandlungstemperatur des festen Nitrils und die kritische Mischungstemperatur der beiden flüssigen Schichten viel niedriger.

Gleichgewichte mit drei Komponenten.

Die erhaltenen Resultate sind in Fig. 1 angegeben, in welcher die Buchstaben W, E und N die drei Komponenten Wasser, Äther und Nitril bedeuten.

Senkrecht auf der Ebene des Dreiecks WNE dieser Figur kann man sich noch die Temperaturachse denken; die verschiedenen Kurven, welche in Fig. 1 in einer Ebene liegen, würden also eine bestimmte Lage im Raum erhalten, und der Körper würde das Gleichgewicht angeben.

Für das Gleichgewicht: Wasser, $NaCl$ und Nitril habe ich eine solche Darstellung im Raum gegeben[1]), hier dagegen ist dieser Körper, da auch noch drei flüssige Schichten auftreten, sehr schwierig zu zeichnen, und werde ich es unterlassen.

Mit Hilfe der Fig. 1 jedoch, welche die Projektion der verschiedenen Kurven dieses Körpers auf dem Dreieck angiebt, kann man sich diesen Körper wohl vorstellen. Besser jedoch gelingt es durch die Betrachtung

[1]) Diese Zeitschr. **23**, 429.

der Isotherme, nämlich der Schnittkurve dieses Körpers mit Ebenen senkrecht auf der Temperaturachse, welche wir weiter betrachten werden.

Auf Seite *WN* des Dreiecks der Fig. 1 befindet sich das Gleichgewicht zwischen Wasser und Nitril allein. Die Punkte *b* und *c* geben die zwei Lösungen an, welche bei 18·5° miteinander und mit festem Nitril in Gleichgewicht sein können; Punkt *a* giebt die Lösung bei der kryohydratischen Temperatur an.

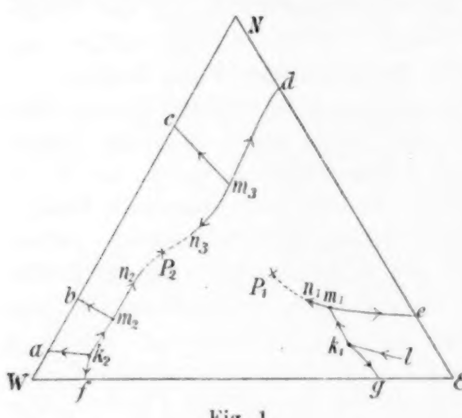


Fig. 1.

Von *a* bis *W* hat man also die Lösungen, welche mit Eis in Gleichgewicht sind; von *a* bis *b* die Lösungen des Gleichgewichts $N + L_W$; von *c* bis *N* die Lösungen des Gleichgewichts $N + L_n$. Die Lösungen des Gleichgewichts $L_W + L_n$ werden durch Punkte des Teils *bc* angegeben, so dass jedesmal zwei Punkte zu einander gehören.

Das Gleichgewicht zwischen Äther und Nitril allein befindet sich auf der Seite *NE* des Dreiecks; die Punkte *d* und *e* geben die Zusammensetzungen der beiden Lösungen an, welche bei der Umwandlungstemperatur $\pm 33^0$ miteinander in Gleichgewicht sind, also die Lösungen des Gleichgewichtes $L_E + L_n + N$. Das Gleichgewicht zwischen Wasser und Äther allein wird ebenfalls durch eine Linie, nämlich *WE* angegeben. Die beiden Punkte *f* und *g* geben die Zusammensetzungen der beiden Lösungen an in Gleichgewicht mit Eis.

Nehmen wir jetzt die Gleichgewichte zwischen Wasser, Äther und Nitril; jede Lösung, welche diese drei Komponenten enthält, wird durch einen Punkt innerhalb des Dreiecks angegeben. Gehen wir von einer sehr niedrigen Temperatur aus, z. B. -30^0, so sieht man leicht, dass man ein Gleichgewicht N + Eis + L_E haben kann (die Dampfphase ist hier wie im folgenden weggelassen), wobei also die beiden festen Phasen Eis und Nitril sind, und wobei die Lösung L_E hauptsächlich aus Äther besteht. Bei Abkühlung dieses Systems muss man endlich eine Temperatur erreichen, wobei auch fester Äther auskrystallisiert, und man also das Gleichgewicht N + Eis + Äther + L_E erhält. Diese Temperatur wird jedoch sehr niedrig liegen, da Äther erst bei $\pm 120^0$ fest wird.

Erwärmt man jedoch die Lösung, so wird Nitril und Eis gelöst, und bei ungefähr — 4·5° erhält man einen Quintupelpunkt mit den Phasen:

$$\text{Eis} + N + L_E + L_W,$$

wobei also zwei flüssige Phasen auftreten. In der Figur giebt k_1 die Zusammensetzung der Lösung L_E und k_2 diejenige von L_W an. Es wurde auf 100 Mol im ganzen gefunden:

für L_E	6·3 Mol H_2O	90·1 Mol Äther	3·5 Mol Nitril
für L_W	95·5	3·3	1·1

Es wurde auf der Kurve $k_1 l$, welche das Gleichgewicht N + Eis + L_E angiebt, noch ein Punkt bei — 16° bestimmt. Es wurde gefunden:

4·4 Mol H_2O 92·7 Mol Äther 2·9 Mol Nitril.

Aus den Zusammensetzungen der Lösungen L_E und L_W in diesem Quintupelpunkte folgt, dass der Punkt k_2 innerhalb des Dreiecks liegt, welche die Punkte W, N und k_1 als Eckpunkte hat. Es folgt also, dass die Lösung L_W aus den drei Phasen Eis + Nitril + L_E zusammengesetzt werden kann, so dass die Reaktion bei Wärmezufuhr in diesem Quintupelpunkt:

$$\text{Eis} + N + L_E \rightarrow L_W \text{ ist.}$$

Es ist dies das zweite Beispiel eines Quintupelpunktes mit zwei flüssigen Phasen. In dem schon früher mitgeteilten Quintupelpunkte aus dem System Wasser, $NaCl$ und Nitril[1]) war die Reaktion jedoch anders, nämlich:

$$N + L_W \rightarrow NaCl + L_n,$$

so dass jetzt von jeder der beiden möglichen Reaktionen in einem Quintupelpunkte mit zwei flüssigen Phasen und zwei festen Komponenten ein Beispiel aufgefunden ist.

Infolge der Reaktion

$$\text{Eis} + N + L_E \rightarrow L_W$$

gehen aus diesem Quintupelpunkte die vier folgenden Gleichgewichte hervor, nämlich:

nach niedrigeren Temperaturen:	Eis + N + L_E
nach höheren "	Eis + N + L_W
" " "	Eis + L_E + L_W
" " "	N + L_E + L_W.

Das erste Gleichgewicht, vorher schon besprochen, ist in der Figur durch die Kurve $k_1 l$ angegeben. Das zweite Gleichgewicht, nämlich Eis + N + L_W, geht natürlich nicht von dem Punkte k_1, sondern von

[1]) Diese Zeitschr. 23, 417.

k_2 aus und ist durch die Kurve $k_2 a$ dargestellt, da es im kryohydratischen Punkt a von Wasser und Nitril allein enden muss. Die Kurve $k_2 a$ ist aus den folgenden Bestimmungen bekannt:

— 4·5°	Punkt k_2	95·5 Mol H_2O	3·3 Mol Äther	1·1 Mol Nitril
— 1·2	„ a	98·71 „ „	0 „ „	1·29 „ „

Nehmen wir jetzt das Gleichgewicht Eis + L_E + L_W, das natürlich durch zwei Kurven angegeben wird, da darin zwei Lösungen auftreten. Es sind die beiden Kurven $k_2 f$ und $k_1 g$, von welchen die erste die Lösungen L_W, die zweite die Lösungen L_E angiebt.

Dieses Gleichgewicht muss natürlich enden, wenn die beiden Lösungen L_E und L_W kein Nitril mehr erhalten, also allein noch Wasser und Äther, also im kryohydratischen Punkt von Wasser und Äther in Fig. 1 durch f und g angegeben.

Die Lage der Kurve $k_2 f$ ist bekannt aus:

— 4·5°	Punkt k_2	95·5 Mol H_2O	3·3 Mol Äther	1·1 Mol Nitril
— 3·8	„ f	96·61 „ „	3·39 „ „	0 „ „

Die Lage der Kurve $k_1 g$ ist bekannt aus:

— 4·5°	Punkt k_1	6·3 Mol H_2O	90·1 Mol Äther	3·5 Mol Nitril
— 3·8	„ g	3·76 „ „	96·24 „ „	0 „ „

Es giebt in dem System Wasser, Äther und Nitril also vier Kurven, worin Eis als feste Kurve auftritt, nämlich die Kurven lk_1, ak_2, fk_2 und gk_1. Diese beiden letzten Kurven gehören jedoch bei einander, da sie die zwei Lösungen desselben Gleichgewichts Eis + L_E + L_W angeben. Mit jedem Punkt der Kurve $k_2 f$ ist also ein Punkt der Kurve $k_1 g$ konjugiert.

Nimmt man eine Lösung der Kurve $k_2 f$ und die dazu gehörende Lösung auf der Kurve $k_1 g$, und vereinigt man diese miteinander und mit dem Punkt W, der das Eis vorstellt, so erhält man ein Dreieck, welches seine längere Seite der Linie WE zuwendet. Wie in den vorigen Abhandlungen[1]) gezeigt, folgt hieraus, dass die Schmelztemperatur von Eis in Äther unter Bildung von zwei Schichten durch Hinzufügung von Nitril heruntergedrückt werden muss. Dass dieses hier auch der Fall ist, sieht man aus der Figur, da die Punkte g und f bei — 3·8°, k_2 und k_1 dagegen bei — 4·5° liegen.

Nehmen wir jetzt das Gleichgewicht $N + L_E + L_W$, das auch von dem vorigen Quintupelpunkt nach höheren Temperaturen ausgeht. Da es zwei Lösungen enthält, muss es auch durch zwei Kurven angegeben

[1]) Diese Zeitschr. **25**, 305.

werden. Es sind die Kurven $k_1 m_1$ und $k_2 m_2$; die erste giebt die Lösungen L_E, die zweite die Zusammensetzungen der Lösungen L_W an.

Die Kurve $k_1 m_1$ ist bestimmt aus:

— 4·5°	Punkt k_2	6·3 Mol H_2O	90·1 Mol Äther	3·5 Mol Nitril
— 2·5		6·6 „ „	89·3 „ „	4·0 „ „
1—2	„ m_1	7·5 „ „	87·5 „ „	4·9 „ „

Die Kurve $k_2 m_2$ ist bestimmt aus:

— 4·5°	Punkt k_2	95·5 Mol H_2O	3·3 Mol Äther	1·1 Mol Nitril
— 2·5		95·4 „ „	3·2 „ „	1·3 „ „
1—2	„ m_2	95·1 „ „	3·1 „ „	1·6 „ „

Das Gleichgewicht $N + L_E + L_W$ geht also von — 4·5° aus und endet zwischen 1° und 2°, da bei dieser Temperatur ein neuer Quintupelpunkt auftritt. Man sieht nämlich bei Erwärmung das feste Nitril verschwinden, und sich eine neue Schicht bilden, so dass in diesem Quintupelpunkt die Phasen:

$$L_E + L_W + L_n + N$$

auftreten. Die neu entstandene Schicht nenne ich L_n, da in dieser eine überwiegende Menge Nitril enthalten ist.

In Fig. 1 sind die Zusammensetzungen dieser Schichten durch die Punkte m_1, m_2 und m_3 angegeben. Es wurde gefunden:

L_E oder Punkt m_1	7·5 Mol H_2O	87·5 Mol Äther	4·8 Mol Nitril
L_W „ „ m_2	95·1 „ „	3·1 „ „	1·6 „ „
L_n „ „ m_3	27·9 „ „	16·4 „ „	55·6 „ „

Wenn man in Fig. 1 die Punkte m_1, m_2 und N miteinander vereinigt, so sieht man, dass m_3 innerhalb dieses Dreiecks $m_1 m_2 N$ liegt, und dass bei Wärmezufuhr die Reaktion im Quintupelpunkt also:

$$N + L_E + L_W \rightarrow L_n \text{ ist.}$$

Es gehen von diesem Punkt also vier Gleichgewichte aus, von welchen eins, nämlich das soeben besprochene $N + L_E + L_W$, nach niedriger Temperatur geht. Die drei anderen, nämlich $N + L_E + L_n$, $N + L_W + L_n$ und $L_E + L_W + L_n$, gehen nach höheren Temperaturen. Nehmen wir erst das Gleichgewicht $N + L_W + L_n$, und fragen wir, bei welcher Temperatur es enden wird. Dies wird der Fall sein, wenn in L_W und in L_n kein Äther mehr anwesend ist, also bei der Temperatur, wobei das System $N + L_W + L_n$ nur aus Wasser und Nitril allein besteht. Dies ist der Fall bei 18·5°; die beiden Lösungen werden dann durch die Punkte b und c auf der Seite WN des Dreiecks angegeben.

Das Gleichgewicht $N + L_W + L_n$ wird also durch zwei Kurven

$m_2 b$ und $m_3 c$ angegeben, von welchen die erste die Lösungen L_W, die zweite die Lösungen L_n angiebt.

Von beiden Kurven sind einzelne Punkte bestimmt worden. So ist gefunden für Kurve $m_2 b$:

1—2°	Punkt m_2	95·1 Mol W	3·1 Mol E	1·6 Mol N
10—11		96·8 „ „	0·9 „ „	2·2 „ „
18·5	„ b	± 97·4 „ „	0 „ „	± 2·6 „ „

Die Kurve $m_3 c$ ist bestimmt aus:

1—2°	Punkt m_3	27·9 Mol W	16·4 Mol E	55·6 Mol N
10—11		26·8 „ „	4·9 „ „	68·3 „ „
18·5	„ c	± 28 „ „	0 „ „	± 72 „ „

Nehmen wir auf den Kurven $m_2 b$ und $m_3 c$ zwei Punkte, welche zu derselben Temperatur gehören, also zwei konjugierte Lösungen, z. B. bei 10—11°. Vereinigt man diese beiden Punkte mit dem Punkt N, der die feste Phase angiebt, womit beide flüssige Schichten in Gleichgewicht sein können, so erhält man ein Dreieck, das seine längere Seite nach der Linie NW des Dreiecks wendet. Dies muss auch, wie in einer vorigen Abhandlung [1]) bewiesen, der Fall sein, wenn die Kurven von den Punkten b und c aus nach niedrigeren Temperaturen gehen.

Nehmen wir jetzt das Gleichgewicht $N + L_E + L_n$. Man sieht leicht ein, dass dieses bei einer höheren Temperatur in den zwei Punkten d und e enden muss, welche die Zusammensetzung der beiden Schichten L_E und L_n des Systems $N + L_E + L_n$ angeben, wenn beide Schichten kein Wasser enthalten. Die beiden Kurven $m_3 d$ und $m_1 e$ enden also in d und e bei + 33°. Die Kurve $m_1 e$, welche die Zusammensetzungen der Lösungen L_E angiebt, ist bekannt aus:

1—2°	Punkt m_1	7·5 Mol W	87·5 Mol E	4·9 Mol N
10—11		4·8 „ „	91·4 „ „	3·8 „ „
20—21		2·1 „ „	94·3 „ „	3·5 „ „

während sie bei ± 33° im Punkt e endet, wo kein Wasser mehr ist.

Man sieht also, dass die Umwandlungstemperatur von Nitril in Äther stark heruntergedrückt wird durch Hinzufügung von kleinen Mengen Wasser, da 2·1 Mol H_2O auf 100 Mol im ganzen die Umwandlungstemperatur von + 33° auf 20—21° erniedrigt.

Die Kurve $m_3 d$, welche die Zusammensetzungen der Lösungen L_n angiebt, ist bekannt aus den folgenden Bestimmungen:

1—2°	Punkt m_3	27·9 Mol W	16·4 Mol E	55·6 Mol N
10—11		12·7 „ „	14·0 „ „	73·2 „ „
20—21		5·8 „ „	13·6 „ „	80·6 „ „

während sie bei + 33° in d endet.

[1]) Diese Zeitschr. **25**, 305.

Nehmen wir jetzt das Gleichgewicht $L_E + L_W + L_n$, das erste dieser Art, wobei drei flüssige Schichten miteinander in Gleichgewicht sind. Da bei Temperaturerhöhung diese drei Schichten ihre Zusammensetzung ändern, giebt es also in Fig. 1 drei Kurven, welche von den Punkten m_1, m_2 und m_3 ausgehen.

Betrachten wir erst die Kurve $m_1 n_1$, welche die Lösungen L_E dieses Gleichgewichts angiebt. Es wurde gefunden:

1— 2°	Punkt m_1	7·5 Mol W	87·5 Mol E	4·0 Mol N
10—11		8·5 „ „	86·1 „ „	5·3 „ „
20—21		9·0 „ „	85·5 „ „	5·4 „ „
30—31		9·4 „ „	85·0 „ „	5·4 „ „

Man sieht also, dass die ätherische Schicht ihre Zusammensetzung nur sehr allmählich ändert. Das Gleichgewicht $L_E + L_W + L_n$ besteht noch bei Temperaturen oberhalb 30—31°; direkte Analysen der Lösungen sind jedoch oberhalb dieser Temperatur nicht mehr genommen, da sie durch die hohe Dampfspannung dieses Systems zu schwierig waren.

Die Zusammensetzung der Schicht L_W ist durch Kurve $m_2 n_2$ angegeben.

1— 2°	Punkt m_2	95·1 Mol W	3·1 Mol E	1·6 Mol N
10—11		95·4 „ „	2·5 „ „	2·1 „ „
20—21		95·3 „ „	2·0 „ „	2·6 „ „
30—31		94·6 „ „	1·8 „ „	3·6 „ „

Man sieht also, dass die wässerige Schicht L_W ihre Zusammensetzung bei Temperaturerhöhung auch nur wenig ändert; anders ist es jedoch mit der Schicht L_n, welche durch die Kurve $m_3 n_3$ angegeben ist.

1— 2°	Punkt m_3	27·9 Mol W	16·4 Mol E	55·6 Mol N
10—11		30·5 „ „	17·3 „ „	52·1 „ „
20—21		37·9 „ „	16·5 „ „	45·5 „ „
30—31		45·1 „ „	15·3 „ „	39·5 „ „

Da der Nitrilgehalt der Schicht L_n bei Temperaturerhöhung stark abnimmt, geht die Kurve $m_3 n_3$ schnell vom Punkt m_3 aus nach unten.

Es war jetzt die Frage: wo wird das Gleichgewicht $L_E + L_W + L_n$ enden? Die experimentelle Lösung dieser Frage (eine theoretische Betrachtung darüber in einer folgenden Abhandlung) wurde erschwert, da nicht mehr bei Atmosphärendruck gearbeitet werden konnte, und es also schwierig war, die drei Schichten bei höheren Temperaturen zu analysieren. Ich habe mich darum nur auf qualitative Versuche beschränkt. Es wurden abgewogene Mengen Wasser, Äther und Nitril in eine Röhre gebracht und diese zugeschmolzen. Die drei Schichten

ordnen sich in der Röhre auf folgende Weise: die Schicht L_W befindet sich immer auf dem Boden; Schicht L_E ist die höchste, und L_n befindet sich zwischen den beiden anderen.

Beim Erwärmen sieht man, dass L_E ihr Volumen nicht oder nur sehr gering ändert, die beiden Schichten L_W und L_n jedoch mehr. Bei genügender Temperaturerhöhung verschwand eine der beiden letzteren Schichten, und es war von dem Mengenverhältnis der Komponenten abhängig, ob L_n in L_W oder L_W in L_n verschwand.

Es wurden auf diese Weise mehrere Komplexe untersucht, deren Zusammensetzung folgende war:

a.	53·2 Mol H_2O	23·4 Mol Äther	23·04 Mol Nitril
b.	67·75	16·06	16·18
c.	79·6	7·7	15·3
d.	79·8	10·1	10·0

Jeder dieser Komplexe teilte sich bei gewöhnlicher Temperatur in drei Schichten. In den mit a. und b. bezeichneten Versuchen verschwand bei Erwärmung L_W, und blieb nur allein $L_E + L_n$ zurück. Es war dies der Fall für a. bei 50—51°, für b. bei 55—56°. Bei d. verschwand jedoch L_n, und blieb $L_E + L_W$ zurück; dies geschah bei 55—56°. Bei c. war es nicht zu sehen, ob bei 55·5—56·5° L_W in L_n, oder L_n in L_W verschwand. Diese Erscheinungen machen es, wie ich später noch zeigen werde, sehr wahrscheinlich, dass bei $\pm$ 56·5° die beiden Kurven $m_2 n_2$ und $m_3 n_3$ ineinander übergehen.

In Fig. 1 ist dieser Punkt, wo die beiden Schichten L_W und L_n identisch werden, durch p_2 angegeben; p_1 ist der Punkt, wo die Kurve $m_1 n_1$ endet.

Das Gleichgewicht $L_E + L_W + L_n$ besteht also nur bis $\pm$ 56·5°; allein unterhalb dieser Temperatur habe ich die drei flüssigen Schichten miteinander in Gleichgewicht gefunden; oberhalb dieser Temperatur sind nur noch allein zwei flüssige Schichten nebeneinander möglich, da bei 56·5° die Schichten L_W und L_n identisch werden.

Die Isothermen.

Nehmen wir erst eine Isotherme unterhalb —4·5°. Das einzige vollständig heterogene Gleichgewicht, das bei dieser Temperatur auftreten kann, war N + Eis + L_E. In Fig. 2 ist diese Isotherme gezeichnet. Punkt l giebt die Zusammensetzung der Lösung L_E an, welche mit Eis und Nitril in Gleichgewicht ist. Die Punkte der Kurve lx geben die Lösungen an, welche mit Nitril, die Punkte von ly diejenigen, welche mit Eis in Gleichgewicht sein können. Punkt x giebt die Löslich-

keit bei dieser Temperatur von Nitril, Punkt y diejenige von Eis in Äther an.

Bei ungefähr -4.5^0 tritt der Quintupelpunkt auf mit den Phasen: $N + \text{Eis} + L_E + L_W$.

Die Isotherme wird bei dieser Temperatur noch die Form der Fig. 2 haben, allein es tritt noch ein neuer Punkt dazu, welcher die Zusammensetzung der neu entstandenen Lösung L_W angiebt. Dieser Punkt liegt, wie früher schon besprochen, in Fig. 2, innerhalb des Dreiecks NWl und ist durch k_2 angegeben.

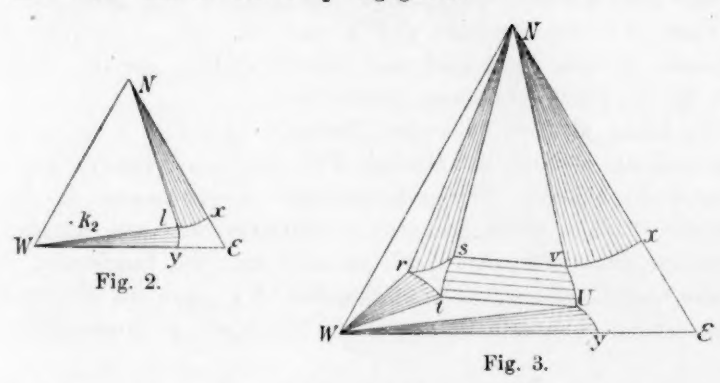


Fig. 2.

Fig. 3.

Bei Temperaturen oberhalb -4.5^0 werden die Isothermen eine Form haben, wie in Fig. 3 angegeben. Die Isothermen der Fig. 2 kann man als eine Grenzform der Fig. 3 betrachten. Wenn man nämlich die beiden Punkte v und u der Fig. 3 in einen Punkt l und die drei Punkte r, s und t in einen Punkt k_2 zusammenfallen lässt, erhält man die Isotherme der Fig. 2.

Fig. 3 giebt die folgenden Gleichgewichte an:

1. Festes Nitril in Gleichgewicht mit den zwei flüssigen Schichten s und v;
2. festes Nitril in Gleichgewicht mit den Lösungen der Kurven rs und vx.
3. Eis in Gleichgewicht mit den beiden Lösungen t und u;
4. Eis in Gleichgewicht mit den Lösungen der Kurven rt und uy;
5. festes Nitril und Eis in Gleichgewicht mit der Lösung r;
6. Lösungen des Teils ts der Binodalkurve in Gleichgewicht mit Lösungen des Teils vu.

Alle Lösungen innerhalb rst und $vuyEx$ sind ungesättigte homogene Lösungen.

Bei weiterer Temperaturerhöhung rücken die Punkte *r*, *s* und *t* weiter auseinander, und *t* nähert sich, eben wie *u*, der Seite *WE* des Dreiecks, um bei — 3·8° auf diese Seite zu fallen. Das Dreieck *Wtu* der Fig. 3 verschwindet also bei dieser Temperatur; die beiden anderen Dreiecke *NWr* und *Nsv* bleiben jedoch bestehen. Bei höherer Temperatur erhält die Isotherme die Form der Fig. 4, so dass die Binodalkurve in den zwei Punkten *w* und *y* auf der Seite *WE* des Dreiecks endet. Es kann jetzt nicht mehr Eis mit zwei flüssigen Schichten in Gleichgewicht sein, wohl mit den Lösungen der Kurve *rt*.

Bei Temperaturerhöhung nähert der Punkt *r* sich mehr und mehr der Seite *NW* des Dreiecks *NWE* und fällt bei — 1·2° mit dieser zusammen, so dass jetzt auch das Dreieck *NWr*, also das Gleichgewicht Eis + Nitril + Lösung, verschwindet.

Es bleibt also von den drei Dreiecken der Fig. 3 nur noch ein einziges übrig, nämlich das Dreieck *Nsv*, das das Gleichgewicht: Nitril + L_W + L_E angiebt. Wir erhalten also die Isotherme der Fig. 5; unterhalb 0° kann festes Eis noch in Gleichgewicht sein mit den Lösungen der punktierten Kurve *rt*; je mehr sich die Temperatur jedoch 0° nähert, desto kleiner wird das Eisgebiet *Wrt*, und bei 0° verschwindet es; so dass oberhalb 0° aus Fig. 5 die Kurve *rt* hinwegfällt.

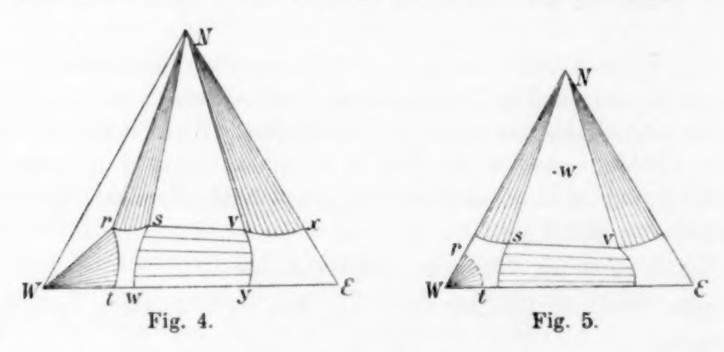


Fig. 4. Fig. 5.

Betrachten wir noch einmal in Reihenfolge die Figuren 2, 3, 4 und 5. Erst hat man nur einziges Dreieck, das sich bei bestimmter Temperatur in die drei Dreiecke der Fig. 3 umwandelt[1]). Von diesen drei Dreiecken verschwindet erst das Dreieck *Wtu*, und später noch das Dreieck *WNr*, so dass wir wiederum nur das eine Dreieck der Fig. 5 erhalten, das sich wieder, wie wir sehen werden, in drei andere Dreiecke umwandelt.

---

[1]) Diese Zeitschr. **25**, 319.

Jedes Dreieck giebt ein Gleichgewicht zwischen drei Phasen an; diese Phasen können sein:

1. zwei feste und eine flüssige,
2. eine feste und zwei flüssige,
3. drei flüssige.

Der erste Fall, nämlich zwei feste und eine flüssige Phase, hat man in Fig. 2 mit Dreieck *WNl*; in Fig. 3 und 4 mit dem Dreieck *WNr*. Sie geben das Gleichgewicht an zwischen festem Nitril, Eis und einer Lösung. Den zweiten Fall haben wir in dem Dreieck *Nsv* der Fig. 3, 4 und 5 und in dem Dreieck *Wtu* der Fig. 3.

Beispiele von dem dritten Fall, dass die drei Eckpunkte des Dreiecks drei flüssige Schichten angeben, will ich jetzt betrachten.

Bei 1—2° tritt das Gleichgewicht: $N + L_W + L_E + L_n$ auf; es entsteht nämlich die dritte flüssige Schicht L_n, welche in Fig. 5 durch den Punkt *W* ist angegeben. Dieser muss, wie früher schon gesagt, innerhalb des Dreiecks *Nsv* liegen.

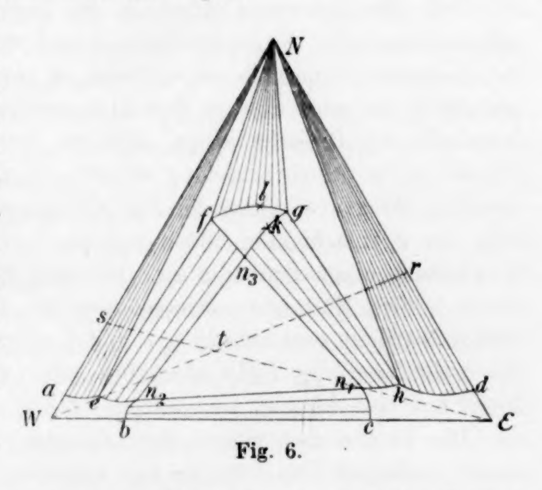


Fig. 6.

Bei Temperaturen oberhalb dieses Quintupelpunkts teilt das Dreieck *Nsv* der Fig. 5 sich in drei andere Dreiecke, deren zwei ihre Spitze in *N* haben. Wir erhalten jetzt die Isotherme der Fig. 6.

Der einzige Komponent, welcher hier als feste Phase auftritt, ist das Nitril. Es kann in Gleichgewicht sein mit den Lösungen der Kurven: *ae*, *flg* und *hd*. Die Lösungen der Kurve *ae* enthalten viel Wasser und wenig Äther und Nitril; die Lösungen der Kurve *hd* enthalten viel Äther und wenig Wasser und Nitril, während die Lösungen der Kurve *flg* viel Nitril enthalten.

Auch kann bei dieser Temperatur das Nitril in Gleichgewicht sein mit zwei flüssigen Phasen, und haben wir das erste Beispiel, dass zwei Dreiecke auftreten, welche beide ihre Spitze in *N* haben[1]). Es sind die beiden Dreiecke *Nef* und *Ngh*, so dass sich ergiebt, dass festes

[1]) Diese Zeitschr. **22**, 515.

Nitril sowohl in Gleichgewicht sein kann mit den beiden Lösungen e und f, wie mit den beiden Lösungen g und h.

Es tritt noch ein drittes Dreieck, nämlich $n_1 n_2 n_3$ auf; seine Eckpunkte geben die Zusammensetzungen der drei flüssigen Schichten an, welche miteinander in Gleichgewicht sein können. Die Binodalkurve besteht, was die stabilen Teile betrifft, aus drei voneinander getrennten Teilen. Die Lösungen des Teils en_2 sind konjugiert mit denen des Teils fn_3; die Lösungen von n_3g können mit denjenigen von n_1h in Gleichgewicht sein, und bei jeder Lösung von bn_2 gehört eine von cn_1.

Von allen Lösungen innerhalb des Dreiecks NWE sind nur diejenigen innerhalb $Waen_2b$, $Edhn_1c$, und fgn_3 homogen.

Lösungen innerhalb en_2n_3f oder n_3ghn_1 oder n_1cbn_2 sind labil und fallen in zwei flüssige Schichten auseinander, während Lösungen innerhalb des Dreiecks $n_1n_2n_3$ sich in drei Schichten trennen. Das Gebiet, worin Schichtenbildung auftritt, ist also sehr gross, und es ist von dem Mengenverhältnis der drei Komponenten abhängig, ob sich drei oder nur zwei Schichten bilden werden.

Lösungen innerhalb der zwei Dreiecke Nef und Ngh können auch nur in labilem Zustande auftreten, denn sie gehen unter Absetzung von festem Nitril in zwei Schichten e und f oder g und h über. Lösungen innerhalb Nae oder $Nflg$ oder Nhd geben unter Absetzung von festem Nitril nur eine Lösung.

Die Zusammensetzungen der Lösungen der verschiedenen Punkte dieser Isotherme sind bei 10—11° folgender Tabelle zu entnehmen:

	Auf 100 Mol Wasser	im ganzen: Äther	Moleküle Nitril	
Punkt a	± 98·0	0	± 2·0	Lösungen: L_W
„ e	96·8	0·9	2·2	
„ n_2	95·4	2·5	2·1	
„ b	± 97·7	± 2·3	0	
„ f	26·8	4·9	68·3	Lösungen: L_N
„ l	19·2	8·1	72·6	
„ g	12·9	14.2	72·8	
„ k	17·3	14·2	68·3	
„ n_3	30·5	17·3	52·1	
„ c	± 4·3	± 95·7	0	Lösungen: L_E
„ n_1	8·5	86·1	5·3	
„ h	4·8	91·4	3·8	
„ d	0	97·53	2·47	

Wie man aus voriger Tabelle und auch aus Fig. 6 sieht, kann man, um die Besprechung zu erleichtern, drei Arten von Lösungen unter-

scheiden, nämlich die Lösungen L_W, welche am meisten Wasser enthalten, also diejenigen der Kurven ae, en_2 und n_2b; die Lösungen L_n, die am meisten Nitril enthalten; sie sind in der Figur durch die Kurven n_3f, flg und gkn_3 angegeben, und weiter die Lösungen L_E, durch die Kurven cn_1, n_1h und hd angegeben, welche am meisten Äther enthalten.

Denken wir uns bei der Temperatur dieser Isotherme eine Lösung von Nitril in Äther in Gleichgewicht mit festem Nitril. Sei r auf Seite NE des Dreiecks der Punkt, welcher die Zusammensetzung dieses Komplexes angiebt. Bei Hinzufügung von Wasser wird der Punkt, welcher die Zusammensetzung der neuen Komplexe angiebt, sich der Linie rW entlang nach W verschieben. Wenn ich nur noch so wenig Wasser zufügte, so dass der Punkt, der die Zusammensetzung angab, sich noch im Teil Nhd des Dreiecks befand, sah ich nichts geschehen, da das Gleichgewicht $N + L_E$ bestehen blieb, worin L_E jetzt eine Lösung der Kurve hd angiebt.

Bei weiterer Hinzufügung von Wasser gelangte der Punkt innerhalb des Dreiecks Ngh; dies war daran erkennbar, dass sich eine neue flüssige Phase bildete, nämlich L_n, so dass ich das Gleichgewicht $N + L_E + L_n$ erhielt. Die Zusammensetzung von L_E wird durch h, diejenige von L_n durch g angegeben. Von den beiden flüssigen Schichten war L_E die obere, L_n die untere Schicht, und auf dem Boden der Flasche befand sich festes Nitril. Bei weiterer Hinzufügung von Wasser ändern L_E und L_n ihre Zusammensetzung nicht, so lange noch festes Nitril übrig ist, allein das Nitril verschwand bei genügendem Zusatz von Wasser, und ich hatte nur allein das Gleichgewicht $L_E + L_n$. Bei Zusatz von mehr Wasser ändern L_E und L_n ihre Zusammensetzung. L_n der Kurve gkn_3 und L_E der Kurve hn_1 entlang, bis endlich ihre Zusammensetzung durch die Punkte n_3 und n_1 angegeben wird. Noch mehr Wasser führte der Komplex innerhalb des Dreiecks $n_1 n_2 n_3$, was sofort an der Bildung einer dritten Schicht zu bemerken war. Diese neue Schicht L_W wird in der Figur durch Punkt n_2 angegeben.

Diese neue Schicht L_W, welche anfangs noch nur sehr wenig anwesend war, sank auf den Boden der Flasche, so dass jetzt L_E die obere, L_n die mittlere und L_W die untere Schicht war.

Bei weiterem Zusatz von Wasser behalten wir die drei Schichten, und ihre Zusammensetzung ändert sich nicht; dies ist natürlich nur allein so lange der Fall, als der Punkt, welcher die Zusammensetzung des Komplexes angiebt, innerhalb des Dreiecks $n_1 n_2 n_3$ liegt. Das Mengenverhältnis der drei Schichten ändert sich jedoch fort-

während; ich sah die Menge von L_W schnell zu-, diejenige von L_E abnehmen, bis diese letztere endlich verschwand, und nur noch die zwei Schichten $L_W + L_n$ übrig blieben. In diesem Augenblicke war der Komplex auf die Seite $n_2 n_3$ des Dreiecks $n_2 n_3 n_1$ angelangt.

Wir haben also durch Zusatz von Wasser das Gleichgewicht $N + L_E$ (Komplex r) hintereinander in den Gleichgewichten: $N + L_E + L_n$, $L_E + L_n$, $L_E + L_n + L_W$ und $L_W + L_n$ umgewandelt.

Kehren wir wieder zu dem Gleichgewicht $L_W + L_n$ zurück, deren Zusammensetzungen durch n_2 und n_3 angegeben ist. Von L_W war viel, von L_n wenig anwesend. Zusatz von Wasser führt jetzt die Lösung L_n der Kurve $n_3 f$ und L_W Kurve $n_2 e$ entlang; ehe jedoch die Punkte e und f erreicht waren, war das Gleichgewicht $L_W + L_n$ verschwunden, da der Punkt, welcher die Zusammensetzung des Komplexes angiebt, ausserhalb des Teils $f n_3 n_2 e$ gelangt und in den Teil $W a e n_2 b$, wo nur noch eine homogene Lösung möglich ist. Man sieht leicht aus der Figur, dass man auch ganz andere Erscheinungen haben kann bei Zusatz von Wasser, wenn der Punkt r auf der Seite NE des Dreiecks eine andere Lage hat. Ein andres Mal bin ich ausgegangen von einem Komplex, aus den drei Schichten $L_E + L_W + L_n$ bestehend, das in der Figur durch den Punkt t innerhalb des Dreiecks $n_1 n_2 n_3$ angegeben wird. Wir haben zuvor schon gesehen, wie man L_E verschwinden lassen kann durch Zusatz von Wasser; es ist mir auch gelungen, indem ich bei konstanter Temperatur den Äther verdampfte. Bei Verdampfung des Äthers verschiebt der Komplex sich der Linie Es entlang von t nach s.

So lange der Punkt noch innerhalb des Dreiecks $n_1 n_2 n_3$ bleibt, behalten wir die drei Schichten $L_E + L_W + L_n$. Jedoch die Menge von L_E nahm fortwährend ab und war endlich verschwunden. Bei weiterer Verdampfung des Äthers gelangte der Komplex innerhalb des Teils $n_2 e f n_3$, und hatte ich das Gleichgewicht $L_n + L_W$. L_n ändert ihre Zusammensetzung der Kurve $n_3 f$, L_W der Kurve $n_2 e$ entlang. Anfangs war L_n die obere und L_W die untere Schicht; ehe sie jedoch die Punkte e und f erreicht hatten, wechselten sie miteinander vom Platz, und war L_W die obere und L_n die untere Schicht geworden. Es muss also ein Augenblick eingetreten sein, worin L_n und L_W das gleiche Volumgewicht erhalten haben. Bei weiterer Ätherverdampfung gelangt der Komplex innerhalb des Dreiecks Nef; es scheidet sich festes Nitril ab, und es entsteht das Gleichgewicht: $N + L_n + L_W$. Man sieht L_n fortwährend ab-, das feste Nitril jedoch zunehmen, und erhält endlich das Gleichgewicht $N + L_W$. Es ist dies der Fall, wenn der Komplex innerhalb Nae gekommen ist.

Man kann auch von einem Komplexe, aus Wasser und Äther bestehend, ausgehen und Nitril hinzufügen. Nehmen wir an, der Punkt, welcher die Zusammensetzung des Komplexes angiebt, liegt auf Seite WE zwischen b und c. Wir erhalten also die zwei Lösungen $L_E + L_W$. Bei Zusatz von Nitril ändern diese Lösungen ihre Zusammensetzung der Kurven bn_2 und cn_1 entlang. Weiterer Zusatz von Nitril führt den Komplex innerhalb des Dreiecks $n_1 n_2 n_3$, so dass eine dritte Schicht, nämlich L_n entsteht, welche sich zwischen den beiden anderen einlagert. Bei weiterem Zusatz von Nitril nimmt die Menge von L_n zu, während L_E und L_W abnehmen. Es ist jetzt von dem Mengenverhältnis von L_E und L_W abhängig, welches dieser am ersten verschwinden wird, und ob wir also das Gleichgewicht $L_E + L_W$ oder $L_W + L_n$ erhalten. Man sieht dies auch aus der Fig. 6.

Ziehen wir nämlich in dieser Figur die Linie Nn_3, so teilt diese das Dreieck $n_1 n_2 n_3$ in zwei Teile. Liegt der Komplex der drei Lösungen innerhalb des linken Teils, so führt der Zusatz von Nitril es in $en_2 n_3 f$, so dass das Gleichgewicht $L_W + L_n$ auftritt; liegt der Komplex jedoch innerhalb des rechten Teils, so wird er bei Zusatz von Nitril in $n_3 ghn_1$ geführt, und tritt das Gleichgewicht $L_E + L_n$ auf.

Bei weiterem Zusatz von Nitril können nun verschiedene Fälle auftreten; der Komplex kann innerhalb des Dreiecks Nfe kommen, so dass das Gleichgewicht $N + L_W + L_n$ auftritt, das weiter bestehen bleibt; kommt er innerhalb des Dreiecks Ngh, so tritt das Gleichgewicht $N + L_E + L_n$ auf; kommt er jedoch innerhalb fgn_3, so erhalten wir eine homogene Lösung, die bei Zusatz von Nitril in das System $N + L_n$ übergeht.

Im letzteren Fall hat man also bei Zusatz von Nitril: erst zwei Schichten, danach drei, ferner wieder zwei, danach nur eine und endlich festes Nitril mit einer Lösung.

Ich will noch einzelne durch mich beobachtete Erscheinungen mit Hilfe dieser Figur erklären. Ich hatte zwei Flaschen: in der einen war das Gleichgewicht $N + L_E + L_n$; von N und L_n war nur wenig, von L_E jedoch sehr viel. Der Punkt, welcher diesen Komplex angiebt, liegt also innerhalb des Dreiecks Ngh und wohl in der Nähe von h.

In der zweiten Flasche befand sich das Gleichgewicht $N + L_W + L_n$; von N und L_n war nur wenig, von L_W jedoch viel, so dass der Punkt, welcher die Zusammensetzung dieses Komplexes angiebt, in der Nähe von e innerhalb des Dreiecks Nef liegt.

Ich brachte den Inhalt beider Flaschen bei einander, die feste Phase verschwand, und da entstanden drei flüssige Schichten.

Denkt man sich in der Figur die zwei Punkte gezeichnet, welche die Zusammensetzung der beiden ersten Komplexe angeben. Eine Gerade, welche diese zwei Punkte vereint, schneidet das Dreieck $n_1 n_2 n_3$. Bringt man diese beiden Komplexe bei einander, so wird die Zusammensetzung dieses neuen Komplexes durch einen Punkt auf diesen Geraden angegeben und kann also innerhalb des Dreiecks $n_1 n_2 n_3$ liegen, so dass drei Schichten auftreten müssen.

Man kann auch, wie aus der Figur leicht zu ersehen, auf diese Weise eine homogene Lösung erhalten. Nimmt man nämlich das System: $N + L_E + L_n$, und die Verhältnisse der Mengen N, L_E und L_n eine solche, dass der Punkt, welcher die Zusammensetzung angiebt, in der Nähe von g liegt, und ein System: $N + L_W + L_n$, das in der Nähe von f liegt, so erhält man, wenn diese Systeme bei einander gebracht werden, aus dem festen Nitril und den vier Schichten nur eine homogene Lösung.

Bei Temperaturerhöhung werden die verschiedenen Punkte der Isotherme von Fig. 6 eine andere Lage bekommen. Die Punkte b und c, welche die gegenseitige Löslichkeit von Wasser und Äther angeben, rücken beide ein wenig nach W, da bei Temperaturerhöhung in beiden Schichten der Gehalt an Äther abnimmt.

Die Punkte a und d, welche die Löslichkeit des Nitrils in Wasser und Äther angeben, nähern sich dem Punkt N ein wenig, da die Löslichkeit des Nitrils in Wasser und auch in Äther zunimmt. Die drei Punkte n_1, n_2 und n_3 erhalten auch eine andere Lage; n_1 verschiebt sich jedoch nur sehr wenig, n_2 ein wenig mehr, n_3 bewegt sich schneller nach unten.

Die zwei Dreiecke Nef und Ngh entfernen sich mehr voneinander; Nef nähert sich mehr und mehr der Seite NW des Dreiecks und fällt bei 18·5° mit dieser zusammen, so dass die Punkte e und f auf Seite WN fallen. Oberhalb 18·5° ist also das Dreieck Nfe, also auch das Gleichgewicht $N + L_W + L_n$ verschwunden; das Dreieck Ngh, oder das Gleichgewicht $N + L_E + L_n$, bleibt jedoch nur noch bis $\pm 33°$ bestehen.

Fig. 7 giebt die Form einer Isotherme bei 30—31° an, und man sieht leicht, wie diese aus Fig. 6 entsteht. Wenn nämlich das Dreieck Nef der Fig. 6 verschwunden ist, setzt der stabile Teil der Binodalkurve sich bis auf Seite NW des Dreiecks fort und endet da in den Punkten r und r_1 (Fig. 7). Auch die Kurve gf der Fig. 6 wird in Fig. 7 auf Seite NW des Dreiecks enden in Punkt f.

Die Lage des Dreiecks *Ngh* ist bei dieser Temperatur nicht bestimmt worden; er wird wohl ganz in der Nähe von Seite *NE* liegen, da er bei $\pm 33^0$ verschwindet. Schon bei 20° liegt er ganz in der Nähe von *NE*, da bei dieser Temperatur für *g* 5·8 Mol H_2O und für *h* 2·1 Mol H_2O gefunden wurde. Die Kurve *fg* ist auch nicht weiter bestimmt worden; wohl ist der Punkt *f* bekannt, da dieser die Löslichkeit von Nitril in Wasser angiebt. Die Lösungen L_n der Kurve $r_1 n_3$ sind konjugiert mit den Lösungen L_W der Kurve $r n_2$.

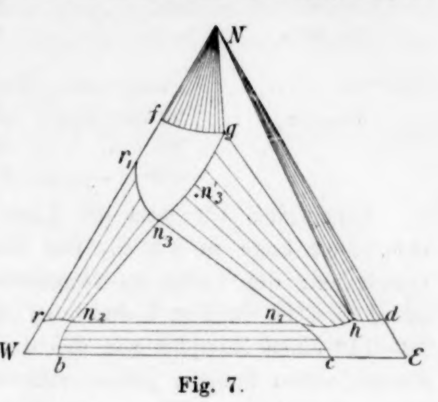


Fig. 7.

Kurve $r_1 n_3$. Lösungen L_n.

Punkt r_1	$\pm$ 37 Mol H_2O	0 Mol Äther	$\pm$ 63 Mol Nitril
	4·5 „	7·2 „	48·4 „
	46·8 „	9·8 „	43·4 „
	46·5 „	12·4 „	41·4 „
Punkt n_3	45·1 „	15·3 „	39·5 „

Kurve $r n_2$. Lösungen L_W.

Punkt r	$\pm$ 96·5 Mol H_2O	0 Mol Äther	$\pm$ 3·5 Mol Nitril
	94·1 „	1·6 „	4·2 „
Punkt n_2	94·6 „	1·8 „	3·6 „

Die Lösungen L_n der Kurve $n_3 g$ sind konjugiert mit den Lösungen L_W der Kurve $n_1 h$.

Kurve $n_3 g$. Lösungen L_n.

Punkt n_3	45·1 Mol H_2O	15·3 Mol Äther	39·5 Mol Nitril
	41·4 „	15·7 „	42·8 „
	29·0 „	16·4 „	54·5 „
	28·8 „	16·1 „	55·0 „
	14·1 „	15·1 „	70·8 „

Kurve $n_1 h$. Lösungen L_E.

Punkt n_1	9·4 Mol H_2O	85·0 Mol Äther	5·4 Mol Nitril
	9·0 „	85·4 „	5·4 „

Die Lösungen L_W der Kurve $n_2 b$ sind konjugiert mit den Lösungen L_E der Kurve $n_1 c$.

Kurve $n_2 b$. Lösungen L_W.

Punkt n_2	94·6 Mol H_2O	1·8 Mol Äther	3·6 Mol Nitril
	96·8 „	1·4 „	1·6 „
Punkt b	98·73 „	1.27 „	— „

Kurve $n_1 c$. Lösungen L_E.

Punkt n_1	9·4 Mol H_2O	85 Mol Äther	5·4 Mol Nitril
	8·8 „	88·8 „	2·2 „
	5·25 „	94·75 „	— „

Vergleichen wir jetzt die Lage des Dreiecks $n_1 n_2 n_3$ der Fig. 7 mit seiner Lage in Fig. 6. Die Punkte n_1 und n_2 sind nur wenig verschoben; der Punkt n_3 verschiebt sich jedoch mehr. Seine Lage aus Fig. 6 ist in Fig. 7 durch n_3' angegeben. Nehmen wir also bei 10—11° einen Komplex von den drei Schichten L_E, L_W und L_n, von dieser letzten Schicht jedoch sehr viel, so dass der Punkt, welcher diesen Komplex angiebt, in der Nähe von n_3' liegt. Bei Erwärmung dieses Komplexes auf 30—31° liegt dieser Punkt also in dem Teil $n_3 g h n_1$ der Fig. 7, so dass er nur die zwei Schichten $L_n + L_E$ bildet. Durch Erwärmung des Komplexes $L_E + L_W + L_n$ hat man also den Komplex $L_E + L_n$ erhalten.

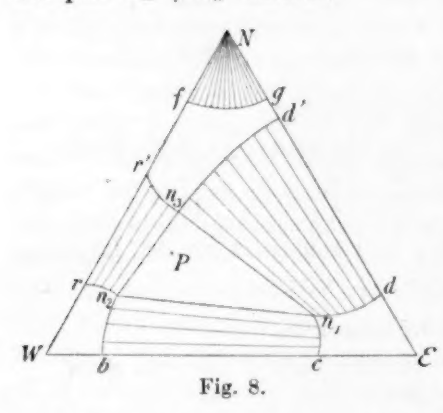


Fig. 8.

Bei weiterer Temperaturerhöhung oberhalb +33° verschwindet auch das Dreieck Ngh, und erhält die Isotherme eine Form wie in Fig. 8 angegeben. Die Kurve fg, welche die Lösungen angiebt, welche mit festem Nitril in Gleichgewicht sein können, schneidet die Binodalkurve nicht mehr; diese endet auf WE in den Punkten b und c, auf WN in r und r' und auf EN in d und d'.

Gehen wir von den beiden nur Wasser und Äther enthaltenden Schichten b und c aus und setzen Nitril hinzu, so kann man reden von dem Teilungskoëffizient von Nitril in diesen beiden Schichten. Sei $\frac{T_E}{T_W}$ dieser Koëffizient. Bei Hinzufügung von Nitril ändern die Lösungen L_E und L_W ihre Zusammensetzung der Kurven cn_1 und bn_2 entlang, und $\frac{T_E}{T_W}$ nähert sich einer Grenze, welche erreicht ist, als die dritte flüssige Schicht L_n auftritt. Es ist dies der Fall, wenn L_E

und L_W in den Punkten n_1 und n_2 angekommen sind. Wenn die dritte flüssige Schicht L_n entsteht, würde man auch noch von einer Teilung des Nitrils zwischen diesen drei Schichten reden können. Nennen wir den Teilungskoëffizient des Nitrils in den beiden Schichten L_E und L_W $\frac{T_E}{T_W}$; denjenigen für die Schichten L_E und L_n $\frac{T_E}{T_n}$ und den zwischen den beiden Schichten L_W und L_n $\frac{T_W}{T_n}$, so hat man zwischen diesen drei Teilungskoëffizienten die Beziehung:

$$\frac{T_E}{T_W} \cdot \frac{T_W}{T_n} = \frac{T_E}{T_n},$$

wie es leicht aus der Figur zu ersehen ist.

Man sieht weiter auch leicht ein, dass die vorige Beziehung für die Teilungskoëffizienten nicht allein für die Teilung des Nitrils gilt, sondern auch für Wasser und Äther.

Betrachten wir jetzt die Volumgewichte der Lösungen den verschiedenen Kurven entlang. Nennen wir D_E, D_W und D_n die Volumgewichte der Lösungen L_E, L_W und L_n. Da L_E immer auf L_W schwimmt, ist $\frac{D_E}{D_W}$ immer kleiner als 1; dasselbe ist auch der Fall mit $\frac{D_E}{D_W}$. Für $\frac{D_W}{D_n}$ stellte sich jedoch heraus, dass diese sowohl grösser wie kleiner als 1 sein konnte.

Wenn L_W und L_n noch keinen Äther enthalten, schwimmt L_W auf L_n (dies ist nämlich der Fall für Temperaturen unterhalb 42°, oberhalb dieser schwimmt L_n auf L_W)[1], und ist also $\frac{D_W}{D_n} < 1$. Bei Zusatz von Äther, wobei die beiden Schichten ihre Zusammensetzung der Kurven rn_2 und $r'n_3$ entlang ändern, wird endlich $\frac{D_W}{D_n} = 1$, um bei Zusatz von noch mehr Äther grösser als 1 zu werden, da dann L_n auf L_W schwimmt.

Bei noch höheren Temperaturen nähern sich die Punkte f und g dem Punkt N mehr und mehr und verschwinden bei der Schmelztemperatur des Nitrils. Ebenso nähern sich die Punkte r und r' sehr schnell, d und d' nur sehr allmählich.

Es fragt sich jetzt, was wird aus dem Dreieck $n_1 n_2 n_3$ werden? Da quantitative Bestimmungen nicht mehr möglich waren, habe ich mich auf qualitative beschränkt.

---

[1]) Diese Zeitschr. **23**, 420.

Ich nahm abgewogene Mengen Wasser, Äther und Nitril und brachte diese in einem geschlossenen Rohre zusammen. Sei p der Punkt, welcher die Zusammensetzung dieser Menge angiebt. Da p innerhalb des Dreiecks $n_1 n_2 n_3$ liegt, entstehen die drei Lösungen L_E, L_W und L_n.

Bei Temperaturerhöhung verschwand immer eine der Schichten, nämlich L_W oder L_n. Denken wir uns den Fall, dass L_W verschwand, und also nur $L_E + L_n$ übrig blieb. Es war dies ein Zeichen, dass bei dieser Temperatur die Seite $n_3 n_1$ des Dreiecks $n_1 n_2 n_3$ durch den Punkt p ging. Verschwand jedoch L_n, und blieb das System $L_E + L_W$ übrig, so war es die Seite $n_1 n_2$, welche durch p ging.

Ich nahm Mengen, deren Zusammensetzung war:

a.	53·2 Mol H_2O	23·4 Mol Äther	23·04 Mol Nitril
b.	67·75 „	16·06 „	16·18 „
c.	79.6 „	7·7 „	15·2 „
d.	79·8 „	10·1 „	10·0 „

und erwärmte diese.

Bei 50—51° verschwand in dem mit a. bezeichneten Fall die Schicht L_W. Die Seite $n_1 n_3$ geht also bei dieser Temperatur durch einen Punkt, dessen Lage durch die Menge des Komplexes angegeben ist. Es stellte sich also heraus, dass die Seite $n_1 n_3$ sich der Seite $n_1 n_2$ näherte. Aus dem Komplex b verschwand bei 55—56° ebenfalls die Schicht L_W; es war also die Seite $n_1 n_3$ der Seite $n_1 n_2$ noch näher gerückt. Wenn ich den Komplex d erwärmte, fand ich, dass auch in diesem bei 55—56° eine Schicht verschwand; es war hier jedoch die Schicht L_n.

Es nähert sich also auch die Seite $n_1 n_2$ der Seite $n_1 n_3$. Bei 55—56° sind diese beiden Seiten nicht weit mehr voneinander entfernt, wie man aus den Zusammensetzungen der Komplexe b und d sehen kann.

Jetzt nahm ich den Komplex c mit einem Nitrilgehalt zwischen b und d. Bei 55·5—56·5° verschwand auch eine der Schichten; es war jedoch nicht mehr zu sehen, ob L_W oder L_n verschwand. Die beiden Seiten des Dreiecks sind einander also bei dieser Temperatur nahe gerückt und fallen wahrscheinlich bei $\pm$ 56·5° zusammen.

Bei dieser Temperatur verschwindet also aus Fig. 8 das Dreieck $n_1 n_2 n_3$, da die Punkte n_2 und n_3 zusammenfallen.

Einige Erscheinungen, bei Komplexen anderer Zusammensetzung wahrgenommen, scheinen jedoch auf neue Verwicklungen zu weisen, welche noch auftreten. Vielleicht komme ich später hierauf noch zurück, wenn ich diese Arbeit weiter fortgesetzt habe.

Denkt man sich jetzt die verschiedenen Isothermen, welche im vorhergehenden besprochen sind, hintereinander auf einer Temperaturachse gestellt, und denkt man sich weiter einen kontinuierlichen Übergang zwischen den verschiedenen Isothermenformen, so erhält man den Körper, welcher die Gleichgewichte im Raume darstellt.

Figur 1 ist eine Projektion dieses Körpers; die verschiedenen Isothermen sind die Schnittkurven mit Ebenen, senkrecht auf der Temperaturachse.

Man kann noch verschiedene andere Projektionen wählen, von denen ich noch eine besprechen will. Nehmen wir nämlich in Fig. 8 von den verschiedenen Punkten eine perspektivische Projektion, z. B. von dem Punkte E aus auf die Seite WN. Um diese Projektion von einem Punkt, z. B. von n_2, zu erhalten, zieht man die Linie En_2. Der Schnittpunkt dieser Linie mit der Seite WN ist die perspektivische Projektion des Punktes n_2. Aus der Lage dieser Projektion können wir das Verhältnis von Wasser und Nitril der Lösung n_2 kennen lernen; sie sagt uns jedoch nichts über die in dieser Schicht enthaltene Äthermenge. Man kann auch sagen, die perspektivische Projektion aus E des Punktes n_2 lehrt uns, wie viel Moleküle Nitril die Lösung n_2 enthält, auf 100 Mol Nitril und Wasser zusammen, wenn der Äthergehalt ausser Betracht bleibt.

Projizieren wir jetzt in jeder Isotherme aus E die verschiedenen Punkte, welche die Zusammensetzungen der verschiedenen Phasen der vollständigen Gleichgewichte angeben, so erhält man Fig. 9, welche als eine isothermisch perspektivische Projektion des Körpers zu betrachten

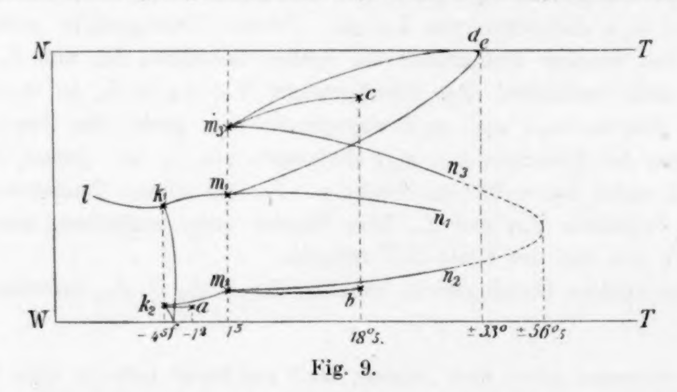


Fig. 9.

ist. In Figur 9 ist auf der Achse WT die Temperatur, auf WN die Anzahl Mol Nitril eingetragen, die jede Lösung auf 100 Mol Wasser

und Nitril zusammen enthält, und wobei also der Äthergehalt ausser Betracht bleibt[1]).

Um die Figur ein wenig mehr übersichtlich zu machen, ist sie nur schematisch angegeben.

Gehen wir wieder aus von dem Quintupelpunkt mit den Phasen N + Eis + L_E + L_W bei —4·5° gelegen. Die beiden Lösungen L_E und L_W sind durch die Punkte k_1 und k_2 angegeben. Das Gleichgewicht N + Eis + L_E, das nach niedrigeren Temperaturen geht, ist durch $k_1 l$, das Gleichgewicht N + Eis + L_W, das nach höheren Temperaturen geht, ist durch die Kurve $k_2 a$ angegeben und endet bei — 1·2°, im kryohydratischen Punkt des Nitrils mit Wasser allein.

Das Gleichgewicht Eis + L_E + L_W erfordert zwei Kurven; L_E ist angegeben durch die Kurve $k_1 f$, L_W durch $k_2 f$. Beide Kurven enden in f bei —3·8°, die kryohydratische Temperatur von Wasser und Äther. Da bei dieser Temperatur die beiden Schichten kein Nitril mehr enthalten, muss f also auf der Achse WT liegen. Das Gleichgewicht $N + L_E + L_W$ ist durch die beiden Kurven $k_1 m_1$ und $k_2 m_2$ angegeben, von denen die erste die Lösungen L_E, die zweite die Lösungen L_W angiebt. Dieses Gleichgewicht endet in einen neuen Quintupelpunkt mit den Phasen: $N + L_E + L_W + L_n$, so dass wir drei Punkte nötig haben, um die Zusammensetzungen der drei Schichten anzugeben. Es sind die Punkte m_1 m_2 und m_3. Von diesem Quintupelpunkt aus gehen drei Gleichgewichte nach höheren Temperaturen, nämlich $N + L_W L_n$, $N + L_E + L_n$ und $L_E + L_W + L_n$.

Das Gleichgewicht $N + L_W + L_n$ ist durch die beiden Kurven $m_3 c$ und $m_2 b$ angegeben; $m_3 c$ giebt die Zusammensetzungen der Lösungen L_n, und $m_2 b$ diejenigen von L_W an. Dieses Gleichgewicht endet bei 18·5°, bei welcher Temperatur die beiden Schichten L_W und L_n kein Äther mehr enthalten. Das Gleichgewicht $N + L_E + L_n$ ist durch die beiden Kurven $m_3 e$ und $m_1 e$ angegeben; $m_1 e$ giebt die Zusammensetzungen der Lösungen L_E, $m_3 e$ diejenigen von L_n an. Dieses Gleichgewicht endet bei + 33° in Punkt e. Da bei dieser Temperatur die beiden Schichten L_E und L_n kein Wasser mehr enthalten, muss der Punkt e sich auf der Linie NT befinden.

Das letztere Gleichgewicht, nämlich $L_E + L_W + L_n$, erfordert drei

[1]) In meiner Arbeit über „Wasser, $NaCl$ und Nitril" habe ich diese Projektion auch schon gebraucht. So sind die Figuren 2 und 3 (diese Zeitschr. **23,** 423) perspektivische Projektionen des Körpers in Fig. 4; die erste von aus der $NaCl$-T-Achse, die letztere von aus der Achse Nitril-T.

Kurven. L_E wird durch $m_1 n_1$, L_W durch $m_2 n_2$ und L_n durch $m_3 n_3$ angegeben. Die drei Kurven sind nur bis 30—31° bestimmt; die weiteren, hiervon mitgeteilten Versuche machen es jedoch sehr wahrscheinlich, dass die Kurven $m_3 n_3$ und $m_2 n_2$ bei $\pm 56.5°$ ineinander übergehen.

Ich habe hier allein die Projektion auf der *WNT*-Ebene besprochen, man kann jedoch auch noch die Projektionen auf der *WET*- und *NET*-Ebene nehmen. Nach dem vorigen wird der Leser sie jedoch leicht selber finden können.

Leiden, Anorg.-chem. Laboratorium der Universität,
Januar 1898.

Fergusonit, ein endothermes Mineral.

Von

W. Ramsay und **M. W. Travers**[1]).

Das von Hartwell entdeckte Mineral Fergusonit kommt im Feldspat und Glimmer in gleicher Weise vor, wie die meisten der seltenen norwegischen Mineralien, wie Euxenit, Orthit, Samarskit u. s. w. Das Vorkommen dieser Mineralien, eingebettet in Feldspat oder mit Glimmer inkrustiert, lässt die Frage ihrer Entstehung offen, und es ist eine Sache der Annahme, ob sie gleichzeitig mit dem Feldspat entstanden sind oder später aus wässrigen Lösungen sich abgelagert haben. Fergusonit ist ein schwarzes, glänzendes Mineral, dem Obsidian im äusseren Ansehen nicht unähnlich, doch von viel grösserer Dichte. Unter dem Mikroskop zeigt sich selbst bei den stärksten Vergrösserungen keine Spur von krystallinischer Beschaffenheit, obwohl der Stoff in dünnen Splittern mit gelbbraunem Licht durchscheinend ist. Doch ist der Stoff makrokrystallinisch, indem er in quadratischen Sphenoiden auftritt. Er ist vollkommen homogen und zeigt keine Spur von Einschlüssen. Ähnlich anderen derartigen Mineralien enthält Fergusonit Helium, das in der Hitze ausgetrieben wird.

Doch zeigt dies Mineral eine Eigentümlichkeit, welche uns zur Veröffentlichung dieser Notiz veranlasst. Wenn es auf eine Temperatur erhitzt wird, welche 500° oder 600° nicht überschreitet, so wird es plötzlich glühend, entwickelt fast alles Helium, und seine Dichte nimmt ab.

Die Analyse des Minerals wurde freundlichst von Frl. E. Aston unternommen, der wir unseren Dank auszusprechen wünschen. Früher ist der Stoff von Hartwell, seinem Entdecker, analysiert worden, ebenso von Weber. Zum Vergleich sind diese Analysen gleichfalls angeführt[2]).

---

[1]) Aus den Verhandlungen der Royal Society vom 20. Januar 1898 mitgeteilt von den Verfassern.

[2]) Rammelsberg, Mineralchemie S. 401.

Zusammensetzung des Fergusonits.

		Frl. Aston	Hartwell	Weber
Oxyde von Niob und Tantal		40·95	47·75	48·84
Oxyde von Yttrium, Erbium etc.		31·09	41·91	38·61
Oxyde von Cer		13·87	4·68	3·05
Urandioxyd	3·36	—	0·95	0·35
Urantrioxyd	3·81	—	—	—
	—	7·17		
Titandioxyd		4·56	—	—
Zirkonerde		—	3·02	6·93
Kieselsäure		1·42	—	—
Eisenoxyd		1·55	—	—
Eisenoxydul		—	0·31	1·33
Bleioxyd		0·16	—	—
Zinndioxyd		—	1·00	0·35
Kupferoxyd		0·12	—	—
		100·89	99·62	99·46

Die Oxyde des Tantals und Niobs wurden in die Kaliumdoppelfluoride übergeführt; bei der Untersuchung unter dem Mikroskop erwiesen sich die Krystalle fast alle von gleicher Form. Sie waren in Wasser leicht löslich, und nach früheren Versuchen mit diesen Stoffen konnten wir sie als Kalium-Nioboxyfluorid ansprechen. In dem Produkt schien kaum Kalium-Tantalfluorid anwesend zu sein. Das Urandioxyd war durch Erhitzen des Minerals mit verdünnter Schwefelsäure im zugeschmolzenen Rohre und Titrieren mit Kaliumpermanganat bestimmt worden. Die Menge des Trioxyds war aus dem Unterschied gegen das gesamte Uran berechnet worden. Die Ceriumoxyde wurden wie gewöhnlich durch eine gesättigte Lösung von Kaliumsulfat abgeschieden.

Daraus ergiebt sich, dass Fergusonit wesentlich Yttriumniobat ist und daneben Uranoxyde, wenn auch in unbedeutender Menge, enthält.

Das durch Erhitzen von nahe 5 g (4·852 g) in einer luftleeren Röhre entwickelte Gas hatte folgende Zusammensetzung:

	Gesamtgas	Auf 1 g des Minerals	
	ccm	ccm	%
Helium	5·24	1·080	75·50
Wasserstoff	0·38	0·078	5·47
Kohlenstoff	1·19	0·245	17·14
Stickstoff	0·13	0·027	1·88
	6·94	1·430	99·99

Der Rückstand wurde mit saurem Kaliumsulfat gemischt und zur Rotglut erhitzt. Es wurde noch Gas entwickelt; Sauerstoff, der von

der Zersetzung der Schwefelsäure herstammte, war in grösserer Menge zugegen. Schwefeldioxyd und Kohlendioxyd waren aus dem Gas durch eine Röhre mit Natronkalk vor dem Eintritt in die Pumpe entfernt worden; daher erscheinen sie nicht in der Analyse.

	Gesamtgas ccm	Auf 1 g des Minerals ccm	%
Helium	3·48	0·733	60·3
Stickstoff	0·42	0·088	7·3
Sauerstoff	1·87	0·394	32·4
	5·77	1·215	100·0

Die genommene Substanzmenge betrug 4·744 g.

Die Dichte wurde vor und nach dem Erhitzen bestimmt, wobei besondere Sorge für die Entfernung der Luftblasen getragen wurde, indem das Pulver mit Wasser im leeren Raum erwärmt wurde, bevor man es zur Wägung brachte.

Dichte vor dem Erhitzen	5·619
„ nach „ „	5·375

Hieraus ergiebt sich, dass das Mineral durch Glühen seine Dichte vermindert.

Die Wärmemenge, welche dieser merkwürdige Stoff bei der Abgabe seines Heliums entwickelt, wurde bestimmt. Der Plan war, eine bestimmte, durch Messung bekannte Menge von Wasserstoff unter einem kleinen Platintiegel in einem Kalorimeter zu verbrennen. Die Temperaturerhöhung wurde wiederholt gemessen, um das Kalorimeter zu aichen. Dann wurden einige Gramm des Minerals in den Platintiegel gethan und die Verbrennung wiederholt; die vom glühenden Mineral entwickelte Wärme fügte sich zu der des verbrennenden Wasserstoffs, und es trat eine entsprechend grössere Temperaturerhöhung ein. Aus der bekannten Verbrennungswärme des Wasserstoffs ergab sich durch eine einfache Rechnung die Wärmeentwicklung bei der endothermen Umwandlung des Minerals. Die Beobachtungszahlen sind folgende:

	I.	II.	III.	IV.
Temperaturerhöhung für 1 g Wasserstoff	14·65°	14·68°	14·47°	14·56°
Weitere Erhöhung für 6·0595 g des Minerals	2·13°	= 0·352° per g		
Weitere Erhöhung für 4·0830 g des Minerals	1·38°	= 0·338° per g		
Mittlere Erhöhung für 1 g Wasserstoff	14·59°			
Mittlere Erhöhung für 1 g Mineral	0·345°			
Verbrennungswärme von 1 g Wasserstoff	342 K.			
Zersetzungswärme von 1 g des Minerals	8·09 K.			

Bei diesen Versuchen wurden natürlich die Korrekturen für den Wärmeverkehr des Kalorimeters mit seiner Umgebung während des Versuches angebracht.

Der Prozentgehalt an Helium, soweit dies beim Erglühen entwickelt wird, ist 0·0194; beim weiteren Erhitzen gehen noch 0·0132 % fort; die Gesamtmenge 0·0326 %.

Dr. Shields war so freundlich, die spezifische Wärme des Fergusonits mit einem im besten Gange befindlichen Eiskalorimeter zu bestimmen. Die Zahlen sind:

Gewicht des Minerals	8·789 g
Temperatur vor Einführung in das Kalorimeter	17·3°
Ausschlag (1 mm = 0·001053 K.)	154·4 mm
Mittlere spezifische Wärme zwischen 0° und 17·3°	0·1069

Bezüglich des Verhaltens dieses interessanten Minerals entstehen verschiedene Fragen. Die Entwicklung des Heliums unter Erglühen lässt die Vermutung entstehen, dass es sich um eine wirkliche endotherme Verbindung des Heliums handelt. Würde sich seine Dichte vermehren, wie bei Aluminiumoxyd und anderen Stoffen, die beim Erwärmen eine freiwillige Temperaturerhöhung durchmachen, so könnte man die Wärmeentwicklung mit Recht einer Polymerisation zuschreiben. Eine Wärmeentwicklung aber, die mit einer Dichteverminderung verbunden ist, führt zu der Annahme, dass der Verlust an Energie und an Helium miteinander verknüpft sind, und dass umgekehrt also die Bildung der Verbindung unter Energieaufnahme stattgefunden hat. Dass das Helium thatsächlich in Verbindung vorliegt und nicht in den Poren des Minerals eingeschlossen, geht daraus hervor, dass das Mineral keine Poren besitzt, in denen das Helium sich befinden könnte. Auch Oberflächenabsorption ist ausser Frage, da das Mineral dicht ist. Die einzig übrigbleibende Möglichkeit ist die, dass das Helium in chemischer Verbindung vorhanden ist. Und wenn dies richtig ist, so muss die Verbindung eine endotherme sein.

Nun entsteht die Frage, mit welchem Bestandteil des Minerals das Helium verbunden ist. Gegenwärtig kann man diese Frage noch nicht beantworten. Alles, was zu sagen ist, beschränkt sich darauf, dass die Menge des Heliums nicht in einfacher Proportion zu der des anwesenden Urans zu stehen scheint, wenn auch Mineralien, die Uran enthalten, gewöhnlich (wahrscheinlich immer) auch heliumhaltig sind. Selbst die englische Pechblende enthält eine Spur Helium. Im Malakon, einem Mineral, das kein Uran enthält, ist eine Spur Helium gefunden worden, ebenso in einer Probe meteorischen Eisens. Die Gegenwart von Oxyden des Tantals und Niobs, sowie von Yttererden, scheint gleichfalls das Auftreten von Helium zu begünstigen. Doch macht das Verhältnis der Gewichte des Heliums und der anderen Elemente es unmöglich, irgend welche atomistischen Verhältnisse zu berechnen.

Wenigstens ein Stoff ist indessen vorhanden, welcher unter Wärmeentwicklung seine Dichte vermindert: es ist dies Wasser beim Übergange in Eis. Die Wirkung der Kompression auf Eis ist, seinen Schmelzpunkt zu erniedrigen und gleichzeitig seine Schmelzwärme zu vermindern. Bei genügend hohem Drucke würde ein stetiger Übergang zwischen Wasser und Eis eintreten, und es würde sich dabei keine Wärme entwickeln. Die Sache würde ähnlich sein wie der Übergang eines Gases in Flüssigkeit in der Nähe des kritischen Punktes; die kleinste Temperaturänderung würde genügen, um die Umwandlung zu bewirken. Ist es nicht bei Spekulationen über die Entstehungsweise dieser merkwürdigen Verbindung erlaubt, zu vermuten, dass es den Zustand unserer Erde darstellt, welcher nur bestanden hatte, als sie noch nicht erstarrt war? Dass diese Mineralien, welche seltene Elemente enthalten, einen Teil aus dem Inneren unseres Planeten darstellen, dass unter den enormen Drucken, die im Inneren bestehen, die Verbindung des Heliums ein exothermischer Vorgang war, und dass solche Verbindungen, wenn sie durch irgend welche Umstände auf die Oberfläche gekommen sind, wo sie nicht mehr diesen enormen Drucken unterworfen sind, endotherme Verbindungen geworden sind? Die Gegenwart des Heliums in der Sonne und in vielen Sternen macht es nicht unwahrscheinlich, dass diese Annahmen sich von der Wahrheit nicht allzu weit entfernen.

Es giebt ausserdem mindestens noch zwei Mineralien, welche endotherme Eigenschaften aufweisen, nämlich Gadolinit und Äschinit. Doch vergrössern diese Stoffe beim Erglühen ihre Dichte, statt sie zu verkleinern. Die nachstehende Tabelle zeigt die beim Erhitzen entwickelten Gase, die Dichten vor und nach dem Erhitzen, sowie den Gewichtsverlust, den sie dabei erfahren.

	Entwickelte Gase, ccm per g				Dichte		
	H_2	CO	CO_2	He	vor dem	nach Erhitzen	Gewichtsverlust
Gadolinit	0·700	0·011	1·060	—	4·289	4·371	0·82
Äschinit	0·458	—	0·215	0·243	4·685	4·793	1·018

Es ist zu beachten, dass nur der Äschinit Helium enthält, und zwar in sehr geringer Menge.

Die Thatsachen, dass diese Mineralien an Dichte zunehmen, und dass nur eines von ihnen Helium enthält, stellen sie in eine andere Klasse, als den Fergusonit. Auch kann die Temperatursteigerung mit der des Fergusonits nicht verglichen werden, da hier das Glühen kaum sichtbar wird.

Referate.

48. Über den Einfluss des Mediums auf die Reaktionsgeschwindigkeit von Gasen von E. Cohen (Maandbl. v. Natuurw. Nr. 12, 1897. Erste Mitteilung). Bekanntlich wurde von Menschutkin und Carrara gefunden, dass die Geschwindigkeit, mit welcher eine nämliche Reaktion in verschiedenen flüssigen „indifferenten" Medien verläuft, sehr stark mit dem Medium variiert. So fand Menschutkin z. B. bei 100° für die Reaktion:

$$N(C_2H_5)_3 + C_2H_5J = N(C_2H_5)_4J$$

in den nachfolgenden Medien (die Reaktionsgeschwindigkeit in Hexan [0·00018] wurde = 1 gesetzt) folgende Werte für die Reaktionsgeschwindigkeiten:

Medium	Reaktionsgeschwindigkeit
Hexan	1
Äthylalkohol	203·3
Methylalkohol	286·6
Aceton	337·7
Benzylalkohol	742·2

während Carrara, ebenfalls bei 100°, für die Reaktion:

$$(C_2H_5)_2S + C_2H_5J = S(C_2H_5)_3J$$

folgende Zahlenwerte fand (die Reaktionsgeschwindigkeit in Aceton [0·00015] = 1):

Medium	Reaktionsgeschwindigkeit
Aceton	1
Benzylalkohol	391
Äthylalkohol	97
Methylalkohol	619

Diesem Verhalten gegenüber — welches „unerwartet" genannt wird — hat Cohen sich die Frage gestellt, inwiefern die Reaktionsgeschwindigkeit eines Gases modifiziert wird, wenn die Reaktion in verschiedenen chemisch indifferenten gasförmigen Medien verläuft. Nach sehr sorgfältiger Darstellung und Reinigung der betreffenden Gase wurde die Reaktionsgeschwindigkeit der Zersetzung des AsH_3 bei 310° (kochendes Diphenylamin), allein und in H_2 und N_2, bestimmt. Die Erhitzung fand nur statt in Röhren, deren Innenwand durch vorhergehende, nicht allzulange Erhitzung (± 10 Stunden) mit metallischem *As* völlig bedeckt worden war. Denn erst dann wurden jedesmal konstante Werte für die Reaktionsgeschwindigkeiten erhalten.

Die Versuchsresultate waren folgende:

AsH_3 allein	$K = 0{\cdot}0615$	AsH_3 allein	$K = 0{\cdot}0376$
$AsH_3 + H_2$	$K = 0{\cdot}0619$	$AsH_3 + N_2$	$K = 0{\cdot}0378$

so dass damit die schon von Nernst (Theoretische Chemie, S. 454—456) ausgesprochene Vermutung bestätigt ist, dass indifferente Gase auf die Reaktionsgeschwindigkeit ohne Einfluss sind.

Es will dem Ref. vorkommen, dass die flüssigen Medien in verschiedener Hinsicht nicht mit den indifferenten gasförmigen Medien vergleichbar sind. Erstens sind die beiden zitierten Reaktionen Menschutkins und Carraras bimolekulare Reaktionen, und es wird dabei das Medium $C_2H_5.OH$, welches die Gruppe Äthyl enthält, welche Gruppe ebenfalls in den reagierenden Körpern enthalten ist und bei den Reaktionen eine Rolle spielt, nicht zu den „indifferenten" Medien gerechnet werden können. Aber zweitens ist a priori ein Einfluss des flüssigen Mediums auf die Reaktionsgeschwindigkeit von vornherein zu erwarten. Denn ebensogut wie das eine „indifferente" flüssige Medium eine gewisse gelöste Substanz in Ionen spaltet, das andere aber gar nicht; ebensogut wie der nämliche Körper im einem Medium bequem löslich ist, im anderen nur äusserst schwer; ebensogut wird auch jedes Medium einen eigentümlichen Einfluss auf die Geschwindigkeit der in ihm sich abspielenden Reaktionen ausüben. Wahrscheinlich stehen — wie sich thermodynamisch begründen lässt — die Verhältnisse der Reaktionsgeschwindigkeiten in verschiedenen Medien in engem Zusammenhang mit dem Teilungs- oder Auflösungsverhältnis in diesen Medien. Bei gasförmigen Medien besteht etwas Ähnliches gar nicht. Die sind im wahren Sinne des Wortes „indifferent" — wenn es sich nur nicht bei Gleichgewichts- und anderen Reaktionen um einen der Dissociationsprodukte oder der reagierenden gasförmigen Bestandteile handelt. *van Laar.*

---

49. Über die Bestimmung der Dampfdruckerniedrigung bei 0° mittels dem sogenannten Mikromanometer von A. Smits (Arch. Neerl.). Mit einem von Herrn Smits speziell konstruierten Manometer, auf einem schon von Kretz angegebenen Prinzip beruhend, und dessen Empfindlichkeit etwa 30mal grösser war als die der gewöhnlichen Wassermanometer (auf dessen Beschreibung, wie auch auf die eines von ihm ausgedachten Apparates, um die Dampfspannung über einer kochenden Flüssigkeit konstant zu erhalten [Verslagen v. d. Koninkl. Akad. van Wetensch., Dezember 1897], hier unmöglich näher eingegangen werden kann), wurde die Dampfdruckerniedrigung bei 0° von $NaCl$-, KOH- und Rohrzuckerlösungen verschiedener Konzentrationen sehr sorgfältig bestimmt. Mit Hilfe der Näherungsformel $i = \frac{p_0 - p}{p_0} \cdot \frac{N}{n}$ bestimmte er dann weiter die Werte von i. So erhielt er (mit einer Genauigkeit von 0·00024 mm Hg) folgende Werte (p_0 = 4·62 mm Hg):

$NaCl$

Konzentration (g-Mol pro 1000 g H_2O)	$p_0 - p$ (in mm Hg)	i
1·8317	0·26967	1·770
1·8228	0·26757	1·765
0·8914	0·12739	1·719
0·8854	0·12646	1·718
0·35587	0·05026	1·699
0·1768	0·02477	1·685
0·08813	0·01223	1·669
0·03639	0·00491	1·623
0·03546	0·00477	1·62
0·02842	0·00344	1·5
0·01995	0·00234	1·4

Konzentration (g-Mol pro 1000 g H_2O)	$p_0 - p$ (in mm Hg)	i
	KOH	
2·6422	0·47601	2·166 (sic)
1·0356	0·15867	1·842
0·7504	0·11170	1·790
0·51342	0·07504	1·758
0·33464	0·04786	1·720
0·16626	0·02321	1·679
0·09992	0·01382	1·663
0·05564	0·00763	1·649
0·03035	0·00409	1·62
0·01278	0·00156	1·5
	Rohrzucker	
1·8821	0·17453	1·115
0·77912	0·06485	1·001
0·2834	0·02366	1·004
0·17287	0·01439	1·001
0·08488	0·00705	0·999
0·04630	0·00388	1·01
0·02138	0·00178	1·0

Im Gegensatz zu Versuchen von Arrhenius und Jones und in guter Übereinstimmung mit Nernst und Abegg wird somit bei Rohrzucker bei allen Konzentrationen $i = 1$ gefunden.

Im zweiten Teile seiner Abhandlung vergleicht Herr Smits seine Resultate mit denjenigen des Herrn Dieterici, indem er mittels einer von Dieterici hergeleiteten Formel aus der Gefrierpunktserniedrigung die sogenannte „osmotische Arbeit" $\pi = R\tau \log \frac{p_0}{p}$ berechnete. Wir werden jedoch hierauf nicht weiter eingehen, zumal uns die Dietericische Formel in den Gliedern mit $C_w - C_e$ nicht ganz einwurfsfrei erscheint. *van Laar.*

---

50. **Über die Beziehung zwischen der Dissymmetrie des Hall-Effektes in krystallinischem Bismut und der Widerstandszunahme im magnetischen Felde** von E. v. Everdingen (Akad. Proefschr. 1897. Leiden, Snel). Schon Lebret hatte im Jahre 1895 eine Methode ausgearbeitet, mittels welcher die Änderung des Hall-Koëffizienten mit der Temperatur zwischen weiten Grenzen konnte bestimmt werden. Dabei ergab sich, dass die beobachtete Dissymmetrie des Hall-Effektes eine von der Art der untersuchten Substanz abhängige Erscheinung war, und es muss, als eine unmittelbare Folge dieses Verhaltens, angenommen werden, dass, wenn sich ein Bismutkrystall in einem magnetischen Kraftfelde befindet, der galvanische Widerstand in verschiedenen Richtungen durch die nämliche magnetische Kraft ungleiche Änderungen erfährt.

v. Everdingen hat dieses durch sehr sorgfältige Beobachtungen geprüft und bestätigt gefunden. Die benutzte Methode war die von Lebret beschriebene Kompensationsmethode ohne Seitenstrom. Die Resultate der sehr ausgedehnten und mühsamen Beobachtungen waren hauptsächlich folgende:

a) Die Dissymmetrie des Hall-Effektes tritt nur in krystallinsch homogenen, anisotropen Plättchen auf.

b) Die durch Änderungen der Magnetkraft oder der Temperatur hervorgerufene Dissymmetrie zeigt Analogie mit der Widerstandsänderung im magnetischen Felde.

c) Dieser Widerstand ändert sich in homogenen Plättchen in zwei gegenseitig senkrechten Richtungen in verschiedenem Masse.

Nun krystallisiert Bismut hexagonal als würfelähnliche Rhomboëder. Die Hauptachse (welche die spitzen Raumwinkel verbindet und senkrecht auf der Hauptspaltungsebene — Basisebene — steht) ist identisch mit Faradays „magnecrystal" Achse und nach Matteucci und v. Everdingen auch mit der Richtung grössten Widerstandes. In allen anderen Richtungen senkrecht auf dieser Achse sind die Widerstände geringer und als untereinander gleich anzusehen.

Wird nun das Plättchen senkrecht auf die Kraftlinien gestellt, so wird — da auch die Magnetisation in der Richtung der Hauptachse schwächer ist als in anderen Richtungen — der Magnetisationsvektor nicht mit der Richtung der Kraftlinien zusammenfallen, sobald die Hauptachse nicht mit dieser Richtung zusammenfällt. Setzen wir weiter voraus, dass nur in einer Ebene senkrecht auf dem Magnetisationsvektor der Widerstand sich in allen Richtungen (proportional) mit den Änderungen der Magnetkraft ändert, so wird selbstverständlich auch der ganze Wert der Widerstandszunahme nur in der Schnittlinie der beiden Ebenen (senkrecht auf dem Vektor und senkrecht auf den Kraftlinien oder dem Plättchen) gefunden werden und in allen anderen Richtungen weniger betragen; am wenigsten in einer Richtung senkrecht auf dieser Schnittlinie, zu einem Betrage $\Delta W \cos^2 \alpha$, wenn α der Winkel zwischen den beiden Ebenen.

In zweiter Linie wird von v. Everdingen eine Formel hergeleitet für den Koëffizienten R des Hall-Effektes in Elektrolyten, nämlich

$$R = \frac{1}{Ne} \frac{u-v}{u+v},$$

wenn N die Anzahl positiver Ionen pro ccm ist, e die Ladung eines Ions, u und v die Ionengeschwindigkeiten. Vergleichung der Theorie mit älteren Beobachtungen giebt überall Übereinstimmung im Zeichen, doch der Grösse nach nur mässige Übereinstimmung. Doch war freilich eine grössere Übereinstimmung kaum zu erwarten. Weiter findet die sogenannte v. Ettinghausensche „galvanomagnetische Temperaturdifferenz" bei Elektrolyten ein merkwürdiges Analogon, und kann auch der sogenannte „transversale thermomagnetische Effekt" von v. Ettinghausen und Nernst leicht erklärt werden.

Wenn man den elektrischen Strom in Metallen mit H. Lorentz (Leiden) als einen Konvektionsstrom geladener Teilchen (Ionen) auffasst, so hat man nur — analog dem Verhalten in Elektrolyten — die Geschwindigkeiten dieser Teilchen für die positiven und negativen Ionen verschieden anzunehmen, um eine ungezwungene Erklärung für das Hall-Effekt in Metallen zu gewinnen. Nur diese Theorie und diejenige Buddes (welche mit den Anschauungen der H. Lorentzschen Theorie leicht in Übereinstimmung zu bringen ist) sind im stande, die Hall-Erscheinung genügend zu erklären. Weder die Stromleitungstheorien von Weber, Kohlrausch, C. Neumann, Lorenz (Kopenhagen), Giese, Reiff, Braun führen zu einer Erklärung dieser Erscheinung, wie vom Verf. in einem Schlusskapitel ausführlich dargethan wird. *van Laar.*

Spektrochemie des Stickstoffs. VI.[1]

Von

J. W. Brühl.

Die Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs, im homogenen flüssigen und gasförmigen Zustande.

Inhalt:

Einleitung.

In der III. und IV. Abhandlung ist das spektrische Verhalten der primären, sekundären, tertiären Amine, der Cyanverbindungen (Nitrile) und Oxime erörtert worden. Nachdem in der V. Abhandlung ein weiteres Beobachtungsmaterial veröffentlicht worden ist, sollte die bei den Oximen begonnene Untersuchung des Einflusses der sogenannten doppelten Bindung zwischen Stickstoff und Kohlenstoff fortgesetzt und auf Körper anderer Art, von aliphatischer und von cyklischer Beschaffenheit, ausgedehnt werden. Inzwischen ergab sich aber als wünschenswert, vorerst noch die Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs einer Untersuchung zu unterziehen. Dies bildet den Gegenstand der vorliegenden Abhandlung, welche sich auf homogene flüssige und gasförmige Körper beschränkt, und einer nächstfolgenden, die sich mit Lösungen zu beschäftigen haben wird.

Die Frage, welche Konstitutionsformeln den Stickstoffsauerstoffverbindungen zugeschrieben werden sollen, steht gegenwärtig im Vordergrunde des chemischen Interesses, und sie hängt nahe zusammen mit dem wichtigen und so lebhaft diskutierten Problem der Diazokörper.

[1]) I. Abhandlung: diese Zeitschr. **16,** 193; II. Abhandlung: diese Zeitschr. **16,** 226; III. Abhandlung: diese Zeitschr. **16,** 497; IV. Abhandlung: diese Zeitschr. **16,** 512 (1895); V. Abhandlung: diese Zeitschr. **22,** 373 (1897).

Auf den Wegen, welche die Forschung bisher eingeschlagen hat, ist es noch nicht möglich gewesen zu gesicherten Resultaten zu gelangen, und selbst die allereinfachsten der Fragen, wie z. B. die nach der Konstitution der Salpetersäure, sind noch vollständig offen. Unter diesen Umständen durfte es wohl als nützlich erscheinen, hier auch einmal mit anderen Methoden einzugreifen und die Hilfsmittel, welche die zu solchen Zwecken jetzt hinreichend entwickelte Spektrochemie darbietet, an den vorliegenden Aufgaben zu versuchen.

Da stellte es sich denn heraus, dass auf diesem vieldeutigen Gebiete der Zweifel noch viel mehr sind, als man ohnehin schon wusste. Meine Untersuchungen führten zu so unerwarteten und zum Teil sogar unwahrscheinlich dünkenden Ergebnissen, dass ich einige Jahre gezögert habe, sie zu veröffentlichen. Wenn ich mich jetzt endlich hierzu entschliesse, so geschieht es, weil ich mich — nach wiederholter, eingehender Prüfung des Gegenstandes — nicht länger berechtigt glaube, auf Grund strukturchemischer Doktrinen und Wahrscheinlichkeiten Resultate zurückzuhalten, zu welchen eine unbefangene, von den herrschenden Lehrmeinungen unabhängige Betrachtung neuer Thatsachen führte.

Die konsequente Anwendung meiner Forschungsprinzipien nötigte mich mehrfach zu einer Prüfung der bisher massgebenden synthetischen und analytischen Methoden der Strukturbestimmung. In manchen Fällen, so z. B. bei den Nitraminen, habe ich gewisse Konstitutionsformeln, welche ich durch das Endergebnis meiner eigenen Untersuchungen als ausgeschlossen betrachten durfte, dennoch einer eingehenden Widerlegung gewürdigt, nicht allein, weil sich hierbei eine geeignete Gelegenheit zur Kritik des üblichen Verfahrens der Beweisführung bot, sondern auch deshalb, weil sich in anderen Fällen gerade solche Strukturformeln als die am besten beglaubigten herausstellten, welche man a priori als die am wenigsten wahrscheinlichen betrachten konnte.

Wenn auch manche der schwebenden Probleme, wie das der Diazoverbindungen, erst angeschnitten, aber noch nicht gelöst worden sind, und andererseits die Zukunft die hier vorgetragenen Auffassungen modifizieren dürfte, so hoffe ich doch, durch die Bearbeitung des Gegenstandes von einer neuen Seite zu einigem Fortschritt in der Chemie des Stickstoffs beigetragen zu haben.

Experimenteller Teil.

In diesem experimentellen Teile sollen für die hauptsächlichen Klassen der Stickstoffsauerstoffverbindungen die spektrischen Konstanten der charakteristischen Atomgruppen abgeleitet werden.

I. Alkylnitrate und Salpetersäure.

In den Tafeln der I. Abhandlung sind die Messungsergebnisse an mehreren Alkylnitraten angeführt worden. Zieht man von den dort verzeichneten Molekularrefraktionen, resp. Molekulardispersionen dieser Körper die den Alkylen C_nH_{2n+1} zukommenden und mittels der üblichen Atomkonstanten abgeleiteten spektrischen Äquivalente ab, so findet man für den Rest NO_3 folgende Werte:

		$\mathfrak{r}_\alpha$	$\mathfrak{r}_{Na}$	$\mathfrak{r}_\gamma - \mathfrak{r}_\alpha$
Äthylnitrat	$C_2H_5.NO_3$	8·94	9·03	0·30
Propylnitrat	$C_3H_7.NO_3$	8·96	9·05	—
Isobutylnitrat	$C_4H_9.NO_3$	9·08	9·15	0·31
Isoamylnitrat	$C_5H_{11}.NO_3$	9·11	9·17	0·31
	Mittelwert für NO_3	9·02	9·10	0·31

Während die Dispersion der NO_3-Gruppe praktisch konstant bleibt, zeigt die Refraktion mit wachsendem Molekulargewicht ein, wenn auch nur schwaches, so doch kontinuierliches Ansteigen, wie dies auch sonst in homologen Reihen häufig beobachtet wird.

Das Anfangsglied der Reihe, die Salpetersäure selbst, sollte dementsprechend die kleinsten Refraktionswerte liefern. In der That ist dies auch der Fall. Die in den Tafeln der V. Abhandlung enthaltenen Beobachtungen an zwei Präparaten reinster, sehr annähernd 100⁰/₀iger Salpetersäure ergeben nämlich, wenn die Aquivalente für H abgezogen werden, folgende Zahlen für die Gruppe NO_3, welche das eben gesagte in Bezug auf die Refraktion bestätigen:

		$\mathfrak{r}_\alpha$	$\mathfrak{r}_{Na}$	$\mathfrak{r}_\gamma - \mathfrak{r}_\alpha$
Salpetersäure I	$H.NO_3$	8·838	8·952	0·302
„ II	$H.NO_3$	8·841	8·955	0·303
	Mittelwert für NO_3	8·84	8·95	0·30

Wie ersichtlich, erweist sich dagegen der Dispersionswert des Komplexes NO_3 in der Säure als der gleiche, wie in allen ihren Estern. Im Hinblick auf die besondere Empfindlichkeit der Dispersion gegen-

über allen Einflüssen verdient diese auffallende Konstanz eine spezielle Beachtung.

Die numerischen Abweichungen unter den Refraktionswerten der Gruppe NO_3 in der Salpetersäure und in den Alkylnitraten sind übrigens so gering, dass sie für praktische Zwecke, für die meisten Vergleichungen und Betrachtungen, kaum ins Gewicht fallen können.

Berechnet man nun die spektrischen Äquivalente für den Komplex NO_2, indem man am zweckmässigsten von den Molekularwerten der Alkylnitrate $RO.NO_2$ diejenigen Werte von C_2H_5O, C_3H_7O etc. abzieht, welche sich unmittelbar aus den Beobachtungen des entsprechenden Alkohols minus H ergeben, so findet man nachstehende Zahlen:

Konstanten von NO_2 in Nitraten, abgeleitet mittels der Alkohole:

		r_α	r_{Na}	$r_\gamma - r_\alpha$
Äthylnitrat	$C_2H_5\,O.NO_2$	7·58	7·60	0·31
Propylnitrat	$C_3H_7\,O.NO_2$	7·46	7·50	—
Isobutylnitrat	$C_4H_9\,O.NO_2$	7·61	7·66	0·32
Isoamylnitrat	$C_5H_{11}O.NO_2$	7·55	7·61	0·30
	Mittelwerte für NO_2	7·55	7·59	0·31

Die Salpetersäure liefert, wenn man die Konstanten des Wasserrestes HO subtrahiert:

		r_α	r_{Na}	$r_\gamma - r_\alpha$
Salpetersäure I	$HO.NO_2$	7·35	7·34	0·29
„ II	$HO.NO_2$	7·36	7·35	0·29
	Mittelwerte für NO_2	7·36	7·35	0·29

Also auch für die Gruppe NO_2 sind die Refraktionswerte bei der Salpetersäure etwas kleiner als bei den Alkylnitraten, es findet aber kein weiteres Ansteigen mit wachsendem Molekulargewicht statt, wie sich dies vorher in Bezug auf den Komplex NO_3 gezeigt hatte. Das Berechnungsverfahren ist übrigens in beiden Fällen auch nicht vollkommen gleich und in Bezug auf die Gruppe NO_2 wohl noch etwas genauer.

Die Dispersionswerte dürfen für den Komplex NO_2 bei der Salpetersäure und bei ihren Estern angesichts der möglichen Versuchsfehler wieder als konstant angesehen werden, wie dies auch hinsichtlich der Gruppe NO_3 zu bemerken war.

II. Alkylnitrite.

Es ist nun interessant, mit diesen Werten der NO_2-Gruppe in den Nitraten diejenigen zu vergleichen, welche die Nitrite ergeben.

Die folgenden Zahlen wurden erhalten, indem man von der Molekularrefraktion, resp. -dispersion der in der I. Abhandlung verzeichneten Alkylnitrite die spektrischen Aquivalente der Alkyle C_nH_{2n+1}, berechnet mittels der Atomkonstanten, abzog:

		r_α	r_{Na}	$r_\gamma - r_\alpha$
Propylnitrit	$C_3H_7.NO_2$	7·28	7·37	—
Isobutylnitrit	$C_4H_9.NO_2$	7·35	7·42	0·33
Isoamylnitrit	$C_5H_{11}.NO_2$	7·48	7·54	0·34
	Mittelwert für NO_2	7·37	7·44	0·33

Aus dieser Zusammenstellung ergiebt sich eine überraschende und wichtige Thatsache, nämlich die, dass die spektrischen Äquivalente der Gruppe NO_2 in den Alkylnitriten sehr annähernd gleich sind den Werten, welche dem Komplex NO_2 in den Alkylnitraten und in der Salpetersäure zukommen. Die Bedeutung dieses merkwürdigen Thatbestandes werden wir weiter unten erörtern.

III. Nitroparaffine und Nitroalphyle.

In der I. Abhandlung sind die Beobachtungen für fünf aliphatische Nitroalkyle angegeben. Wird von den Molekularkonstanten derselben das jeweilige Äquivalent des Alkyls abgezogen, so erhält man für den Nitrorest folgende Werte:

		r_α	r_{Na}	$r_\gamma - r_\alpha$
Nitromethan	$CH_3.NO_2$	6·74	6·83	0·26
Nitroäthan	$C_2H_5.NO_2$	6·64	6·72	0·25
Nitropropan	$C_3H_7.NO_2$	6·48	6·56	0·25
Nitropentan	$C_5H_{11}.NO_2$	6·61	6·65	0·27
Chlorpikrin	$CCl_3.NO_2$	6·77	6·83	0·24
	Mittelwerte für NO_2	6·65	6·72	0·25

Die nahezu gänzliche Identität der korrespondierenden optischen Äquivalente der Nitrogruppe bei allen vorstehenden Verbindungen spricht sehr entschieden zu Gunsten einer gleichartigen Struktur des Nitromethans, seiner Homologen und des Chlorpikrins. Die hier und da geäusserte Vermutung, dass dem Nitromethan eine besondere Konstitution zukäme und den Nitroparaffinen überhaupt eine andere als dem Chlorpikrin, darf durch den obigen Befund als widerlegt gelten.

Auch einige aromatische Nitroverbindungen sind untersucht und die Messungen in der I. und V. Abhandlung angeführt worden. Durch Subtraktion der spektrischen Äquivalente des aromatischen Radikals von den Molekularkonstanten der betreffenden Körper, also z. B. der Äquivalente von $C_6H_5/{=}_3$ beim Nitrobenzol, ergeben sich für die Nitrogruppe die Werte:

		r_α	r_{Na}	$r_\gamma - r_\alpha$
Nitrobenzol	$C_6H_5 . NO_2$	7·14	7·31	—
o-Nitrotoluol	$C_7H_7 . NO_2$	7·25	7·40	(0·93 extrapol.)
m-Bromnitrobenzol	$C_6H_4BrNO_2$	7·09	7·19	(0·94 extrapol.)
Mittelwerte für NO_2		7·16	7·30	0·94

Wie ersichtlich, sind die Refraktionskonstanten der Nitrogruppe merklich und die Dispersionskonstanten sogar sehr viel grösser bei den aromatischen, als bei den aliphatischen Verbindungen. Dieses Ergebnis ist aber keineswegs überraschend, es war vielmehr nach allen bisherigen Erfahrungen mit Bestimmtheit vorauszusehen. Denn in der III. und IV. Abhandlung wurde nachgewiesen, dass die stickstoffhaltigen Gruppen durch unmittelbare Anlagerung an ungesättigte Kohlenstoffatome und insbesondere auch an aromatische Radikale, stets eine Erhöhung der Refraktions- und namentlich auch der Dispersionswerte erfahren. Es ist dies ein spezieller Fall der allgemeinen und hier nochmals ausdrücklich hervorzuhebenden Erscheinung, dass durch Anhäufung von Kohlenstoff in unmittelbarer Nachbarschaft von Stickstoff die spektrischen Werte des letzteren anwachsen, aus welchem Grunde auch unter den Aminen die tertiären die grössten und die primären die kleinsten Stickstoffkonstanten aufweisen.

Bei der Vorausberechnung der Molekularrefraktion und -dispersion von Nitroverbindungen wird also hinfort darauf Bedacht zu nehmen sein, dass aliphatische und aromatische Körper ihre besonderen Konstanten besitzen, wie dies auch bei den Aminen, Nitrilen u. s. w. der Fall ist, so dass aliphatische wie aromatische Verbindungen immer nur untereinander direkt vergleichbar sind. Dieser Umstand führt aber, wie oben begründet worden ist, keineswegs zur Annahme einer verschiedenartigen Konstitution der Nitrogruppe in der aliphatischen und in der aromatischen Reihe, wie dies von Einigen vermutet wurde.

IV. Nitramine und Nitramide.

Seit Franchimonts Entdeckung der Nitramine im Jahre 1883 ist eine grosse Menge von Repräsentanten dieser sehr interessanten Klasse von Körpern bekannt geworden. Sie haben in neuester Zeit durch den Nachweis ihres nahen Zusammenhangs mit den Diazoverbindungen noch an Bedeutung gewonnen, seitdem nämlich von Bamberger gezeigt wurde, dass sie sowohl aus Diazoverbindungen durch Oxydation entstehen, als auch in solche durch Sauerstoffentziehung zurück verwandelt werden können:

$$\underset{\text{Diazohydroxyd}}{RN_2OH} \rightleftarrows \underset{\text{Nitramin.}}{RN_2O_2H}$$

Die organischen Nitramine könnte man am einfachsten als Abkömmlinge des inzwischen ebenfalls, und zwar von Joh. Thiele entdeckten Nitramids, $NH_2.NO_2$, auffassen. Je nachdem ein oder zwei Wasserstoffatome desselben durch Alkyl, Alphyl oder Acyl ersetzt werden, entstünden primäre oder sekundäre Nitramine, resp. Nitramide. Diese Körper wären dann in folgender Weise zu formulieren:

$NHR.NO_2$ und $NR_2.NO_2$

Primäre Nitramine Sekundäre Nitramine.

Ist R ein Esterrest, z. B. $CO.OC_2H_5$, so liegt ein Nitrokarbaminsäureester oder Nitrourethan vor, von welchen ebenfalls primäre und sekundäre Verbindungen bekannt sind. Ebenso sind Nitrooxaminsäureester, $C_2H_5O.CO.CO.NH.NO_2$, und andere Abkömmlinge dargestellt worden.

Die chemische, auf synthetische und analytische Verfahren gegründete Untersuchung hat indessen bisher über die Konstitution der Nitramine keine entscheidende Auskunft gegeben. Es ist nämlich ungewiss, ob dem Komplexe N_2O_2, welchen alle diese Körper enthalten, in den primären und sekundären Verbindungen die gleiche Struktur zukommt oder nicht, und es sind hierüber von den verschiedenen Forschern verschiedene Ansichten geäussert worden. Insonderheit ist es unsicher, ob und welche der beiden Arten von Verbindungen die echte Nitrogruppe enthalten, wie diese selbst konstituiert, und in welcher Weise sie mit dem zweiten Stickstoffatom zu dem Komplexe N_2O_2 zusammengetreten ist. Die Frage wird noch verwickelter durch den Umstand, dass nach Franchimonts und anderer Forscher Beobachtungen aus den Silbersalzen der primären Nitramine mit Halogenalkylen sekundäre Nitramine entstehen, welche in der Regel von den aus den Alkalisalzen erhältlichen verschieden sind. Es kann keinem Zweifel unterliegen, dass die aus den Silbersalzen gewonnenen sogen. „Isonitramine" mit den auf dem anderen Wege dargestellten sekundären Nitraminen strukturisomer sind. Ebenso existieren den primären Nitraminen isomere Körper, in welchen die Gruppe N_2O_2H enthalten ist. Es sind dies die sogenannten Nitrosohydroxylamine von Behrend[1]), Wohl[2]) und Bamberger[3]), deren Konstitution ebenfalls noch unbestimmt ist, und in denen vielleicht der Komplex N_2O_2H die nämliche Struktur besitzt, wie in den auf ganz verschiedene Weise von W. Traube[4]) dargestellten primären Isonitraminen. Die Äther dieser sind anderseits wieder mit den sekundären Nitraminen isomer.

[1]) Lieb. Ann. **263**, 217 (1891).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **27**, 1435 (1894). [3]) loc. cit. **27**, 1553.

[4]) a. a. O. **27**, 1507. 3291; **28**, 1785. 2297 (1895); **29**, 667. 670. 2729 (1896); Lieb. Ann. **300**, 129 (1898).

Herr Franchimont und ich begegneten uns daher in dem Wunsche, der Frage nach der Konstitution der Nitramine auf optischem Wege näher zu treten, und ein sehr reichhaltiges Material, bestehend aus primären und sekundären Alkylnitraminen, Alkylnitrourethanen und den zur Synthese dieser Körper benutzten Aminen und Urethanen, wurde mir von meinem verehrten Freunde zur Verfügung gestellt. Einer späteren Gelegenheit muss es vorbehalten bleiben, auch die Isonitramine in den Kreis dieser Untersuchungen zu ziehen.

In der folgenden Tabelle sind die bisher bearbeiteten Nitramine zusammengestellt und für jedes derselben die aus den Beobachtungen abgeleiteten spektrischen Werte der Gruppe N_2O_2 angegeben. Berechnet

Spektrometrische Konstanten von N_2O_2 in primären Nitraminen, $\genfrac{}{}{0pt}{}{-C}{H}{>}N(NO_2)$.

		$\mathfrak{r}_\alpha$	$\mathfrak{r}_{Na}$	$\mathfrak{r}_\gamma - \mathfrak{r}_\alpha$
1. Methylnitramin (48·6°)	$C\,H_4\,N_2O_2$	9·883	10·085	0·577
2. norm. Butylnitramin	$C_4H_{10}N_2O_2$	9·880	10·056	0·614
3. sekund. Butylnitramin	$C_4H_{10}N_2O_2$	9·790	9·966	0·584
4. norm. Hexylnitramin	$C_6H_{14}N_2O_2$	9·918	10·070	0·602

Spektrometrische Konstanten von N_2O_2 in sekundären Nitraminen, $\genfrac{}{}{0pt}{}{-C}{-C}{>}N(NO_2)$:

5. Dimethylnitramin (72·3°)	$C_2H_6\,N_2O_2$	10·142	10·342	0·656
6. Äthylmethylnitramin	$C_3H_8\,N_2O_2$	9·711	9·909	0·665
7. norm. Butylmethylnitramin,	$C_5H_{12}N_2O_2$	9·759	9·933	0·673
8. „ „ II	$C_5H_{12}N_2O_2$	9·799	9·973	0·673
9. Isobutylmethylnitramin	$C_5H_{12}N_2O_2$	9·849	10·023	0·683
10. Nitropiperidin	$C_5H_{10}N_2O_2$	9·855	9·915	0·705
11. Benzylmethylnitramin	$C_8H_{10}N_2O_2$	9·462	9·641	0·748

Spektrometrische Konstanten von N_2O_2 in Alkylnitrourethanen, $\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{-C}{>}N(NO_2)$:

12. Methylnitrokarbaminsaures Äthyl	$C_4H_8\,O_2N_2O_2$	9·793	9·878	0·588
13. norm. Butylnitrokarbaminsaures Methyl	$C_6H_{12}O_2N_2O_2$	9·741	9·802	0·586
14. sekund. Butylnitrokarbaminsaures Methyl	$C_6H_{12}O_2N_2O_2$	9·731	9·792	0·576
15. Isobutylnitrokarbaminsaures Methyl	$C_6H_{12}O_2N_2O_2$	9·731	9·792	0·576
16. norm. Butylnitrokarbaminsaures Äthyl	$C_7H_{14}O_2N_2O_2$	9·840	9·889	0·575
17. sekund. Butylnitrokarbaminsaures Äthyl	$C_7H_{14}O_2N_2O_2$	9·840	9·889	0·575
18. Isobutylnitrokarbamins. Äthyl	$C_7H_{14}O_2N_2O_2$	9·830	9·879	0·595
Generalmittel für $N(NO_2)$		9·809	9·935	0·625

wurden diese Zahlen, indem von den entsprechenden Molekularrefraktionen, resp. -dispersionen, die mittels der Atomkonstanten erhaltenen spektrischen Werte der mit N_2O_2 vereinigten Reste abgezogen wurden.

Überblickt man nun die Refraktionswerte, sei es $\mathfrak{r}_\alpha$, sei es $\mathfrak{r}_{Na}$ für die Gruppe N_2O_2 der hier untersuchten Verbindungen, so zeigt sich sogleich, dass in allen Fällen und bei allen drei Klassen von Körpern die Zahlen sehr nahe konstant sind. Die stärksten, aber ebenfalls nicht erheblichen Abweichungen ergiebt das Dimethylnitramin, welches bei beträchtlich höherer Temperatur (72·3°) als die übrigen Substanzen, die bei gewöhnlicher Zimmertemperatur bestimmt wurden, zur Messung kam. Das bei weniger erhöhter Temperatur (48·6°) untersuchte Methylnitramin lieferte normale Werte. Grösser sind die Unterschiede in Bezug auf die Dispersion. Man findet die Einzelwerte von $\mathfrak{r}_\gamma - \mathfrak{r}_\alpha$ bei den primären Nitraminen und bei den (sekundären) Alkylnitrourethanen zwar recht annähernd gleich, aber bei den sekundären Nitraminen schwanken die Zahlen stärker und sind durchgehends höher. Zur Annahme prinzipieller Unterschiede in der Struktur liegt aber in diesen immerhin mässigen und nicht regelmässigen Abweichungen eine hinreichende Veranlassung nicht vor. Man wird wohl nicht fehl gehen, indem man diese Schwankungen der Dispersion dem spezifischen Einfluss der Radikale zuschreibt, deren verschiedene Zusammensetzung auf diese empfindlichere physikalische Äusserung in der Regel in erhöhtem Masse einwirkt[1]).

Das ganze spektrische, namentlich aber das sehr konstante Verhalten der Refraktionswerte der angeführten Körper ergiebt also, dass der Komplex N_2O_2 in allen drei Klassen in gleichartiger Weise gesättigt ist und, wenn nicht identisch, dann höchstens nur stellungsisomer, sicher aber nicht sättigungsisomer sein kann.

Wir wollen nun zunächst prüfen, welche optischen Werte der Nitrogruppe in den Alkylnitraminen $(NO_2)NHR$, in den Dialkylnitraminen

---

[1]) Wie sich aus dem nachstehenden ergeben wird, liegt die Ursache der grösseren Dispersion bei den sekundären Nitraminen wahrscheinlich darin, dass deren Komplex $> N(NO_2)$ mit zwei Alkylkohlenstoffatomen vereinigt ist. Bei den Alkylnitrourethanen gehört dagegen das eine der beiden Kohlenstoffatome einer Karbonylgruppe an, und hierdurch wird die Dispersion wieder bis auf den Betrag des primären Nitraminkomplexes herabgedrückt. Die Refraktion lässt diese geringen konstitutiven Unterschiede an dem zusammengesetzten Radikal $N(NO_2)$ nicht erkennen, weil innere Kompensation zwischen N und NO_2 stattfindet, welche aber zur Verwischung des Dispersionseffektes nicht hinreicht. Bei der folgenden Ableitung der Konstanten der Gruppe NO_2 kommen dann die obigen konstitutiven Einflüsse auch in Bezug auf die Refraktion zum Vorschein.

$(NO_2)NRR$ und in den Alkylnitrourethanen $(NO_2)NR(CO.OR')$ zukommen. Hierbei braucht über die spezielle Struktur der Gruppe NO_2 und die Art ihrer Verknüpfung mit den übrigen Resten der betreffenden Verbindungen gar keine Annahme gemacht zu werden. Die gesuchten Werte können in der nämlichen Weise abgeleitet werden, wie diejenigen des Komplexes N_2O_2, indem man nämlich die Refraktions- und Dispersionsäquivalente der mit der Gruppe NO_2 vereinigten Reste mittels der Atomkonstanten berechnet und von der beobachteten Molekularrefraktion, resp. -dispersion abzieht. Zu berücksichtigen wäre hierbei zunächst nur, ob es sich um Abkömmlinge primärer oder sekundärer Amine, resp. Amide handelt. Bei den primären Nitraminen wären nämlich für den Stickstoff des Aminrestes andere Konstanten einzuführen, als bei den sekundären Nitraminen, nachdem in der III. und IV. Abhandlung nachgewiesen worden ist, dass den primären, sekundären und tertiären Aminen spezifische Stickstoffkonstanten zukommen.

Vorerst ist hier aber noch ein neuer, inzwischen aufgedeckter konstitutiver Einfluss zu erörtern.

In den soeben erwähnten beiden Abhandlungen ist auch gezeigt worden, dass nicht nur die Anzahl der mit dem Stickstoff vereinigten Kohlenstoffatome, sondern auch deren spezielle Beschaffenheit das optische Verhalten beeinflusst, indem nämlich ungesättigte, z. B. aromatischen Radikalen angehörige Kohlenstoffatome auf den optischen Wert des Stickstoffs in anderer Weise einwirken, als gesättigte Kohlenstoffatome. Im Anilin und in den Toluidinen ist demgemäss das spektrische Stickstoffäquivalent gleich, aber von demjenigen des Methylamins und seiner Homologen sehr verschieden.

Unter den hier in Betracht zu ziehenden Nitroverbindungen befinden sich nun ausser Nitraminen, also Abkömmlingen von Aminen, auch noch Nitrourethane, d. h. Derivate von Amiden. Nach den vorerwähnten Erfahrungen lag der Gedanke nahe, dass auch dem Stickstoff der Amide und Urethane besondere und von denjenigen des Aminstickstoffs verschiedene Werte entsprechen könnten. Denn in den Urethanen, $X > N - CO.OR$, und in den anderen Amiden, ist im Gegensatz zu den Aminen an Stelle eines Kohlenwasserstoffrestes eine Kohlenoxydgruppe mit dem Stickstoff direkt vereinigt. Ein etwaiger spezifischer Einfluss derselben dürfte selbstverständlich bei der oben genannten Methode die optischen Konstanten des Nitrokomplexes abzuleiten, nicht vernachlässigt werden. Zur Prüfung wurden die spektrischen Äquivalente des Stickstoffs in den nachstehenden Urethanen in der üblichen Weise ermittelt und wie folgt befunden:

			r_α	r_{Na}	$r_\gamma - r_\alpha$
1.	norm. Butylkarbaminsaures Methyl	$(C_4H_9)HN.CO.OCH_3$	2·198	2·251	0·100
2.	sekund. „ „		2·108	2·161	0·080
3.	Iso- „ „		2·158	2·211	0.100
4.	norm. Butylkarbaminsaures Äthyl	$(C_4H_9)HN.CO.OC_2H_5$	2·257	2·288	0·079
5.	sekund. „ „		2·287	2·318	0·079
6.	Iso- „ „		2·257	2·278	0·089
7.	norm. Hexylkarbaminsaures Äthyl	$(C_6H_{13})HN.CO.OC_2H_5$	2·385	2·392	0·087
	Mittelwerte für Alkylurethanstickstoff	$^{H}N<^{C}_{CO}$	2·236	2·271	0·088

Diese, innerhalb der Fehlergrenzen konstanten, optischen Stickstoffäquivalente der sekundären Alkylurethane sind nun thatsächlich nicht identisch mit den Stickstoffwerten der sekundären Alkylamine. Die ersteren liegen vielmehr durchgehends unterhalb derjenigen Zahlen, welche früher für den Stickstoff in den sekundären Alkylaminen beobachtet wurden und erreichen nicht einmal ganz die bei den primären Aminen geltenden Werte:

	r_α	r_{Na}	$r_\gamma - r_\alpha$
in Dialkylaminen, Mittelwerte für $^{H}N^{(-C-)_2}$	2·604	2·649	0·135
in Alkylaminen, Mittelwerte für $^{H_2}N^{-C-}$	2·311	2·446	0·074

Durch die unmittelbare Nachbarschaft der Karbonylgruppe wird also das optische Äquivalent des Stickstoffs in der That verändert, und zwar *herabgedrückt*. Dass diese Erscheinung keineswegs auf die obigen, zu den sekundären Amiden gehörenden Urethane beschränkt ist, ergab sich bei der Ermittlung der Stickstoffkonstanten in einer Reihe sehr verschiedenartiger, tertiärer Amidoverbindungen, wobei folgende Zahlen gefunden wurden:

			r_α	r_{Na}	$r_\gamma - r_\alpha$
1.	Dimethylformamid	$(CH_3)_2N.CO.H$	2·596	2·713	0·195
2.	Dimethylchlorformamid	$(CH_3)_2N.CO.Cl$	2·685	2·786	0·175
3.	Dimethylacetamid	$(CH_3)_2N.CO.CH_3$	2·385	2·480	0·174
4.	Dimethyloxaminsaures Äthyl	$(CH_3)_2N.CO.CO.OC_2H_5$	2·876	2·876	0·246
	Mittelwerte für	$^{(-C-)_2}N^{-CO-}$	2·636	2·714	0·198

Die tertiären Alkylamine hatten dagegen früher folgende Konstanten ergeben: Mittelwerte für $^{(-C-)_3}N$ 2·924 2·996 0·191

also wieder höhere Werte, als irgend ein tertiäres Amid, wenigstens in Bezug auf Refraktion, liefert.

Ob ein analoger Einfluss der unmittelbaren Verknüpfung des Stickstoffs und der Karbonylgruppe *CO* sich auch bei den primären Amiden geltend macht, ist bisher noch nicht festzustellen gewesen, da nur *eine* diesbezügliche, und dazu noch verschiedenartig deutbare Beobachtung vorliegt, nämlich am

	r_α	r_{Na}	$r_\gamma - r_\alpha$
Formamid, $H_2N.CO.H$, Werte für $^{H_2}N^{-CO-}$	2·54	2·65	0·14

Diese Zahlen sind nicht kleiner, sondern sogar noch etwas grösser, als die früher bestimmten Stickstoffkonstanten der primären Alkylamine, nämlich:

Mittelwerte für $^{H_2}N^{-C-}$ 2·31 2·45 0·07

Hieraus darf aber noch keineswegs geschlossen werden, dass der bei den sekundären und tertiären Amiden beobachtete Einfluss der Nachbarschaft des Stickstoffs und der Karbonylgruppe bei den primären Amiden nicht besteht. Denn gerade im vorliegenden Falle sind die unerwartet hohen und scheinbar abnormen Werte möglicherweise anderweitigen Einflüssen zuzuschreiben. Man weiss ja längst, dass die Anfangsglieder homologer Reihen häufig (aber nicht immer) etwas verschiedene physikalische und speziell auch optische Konstanten besitzen, als die höheren Glieder[1]). Das nämliche könnte also bei dem ersten Gliede der Amidreihe, dem Formamid, zutreffen. Ferner wird das Formamid, wie überhaupt die primären Amide zu den tautomeren Körpern gezählt, das heisst, es wäre möglich, dass den primären Amiden sowohl die Formel $H_2N.RC = O$, als auch die Formel $HN = CR.OH$ zukommt. Für den letzteren Fall wären höhere Konstanten für den Stickstoff zu erwarten. Unter Zugrundelegung dieser enolartigen Strukturform würde sich ergeben für:

	r_α	r_{Na}	$r_\gamma - r_\alpha$
Formamid, $HN = CH.OH$, Wert für $^{H}N^{=C}$	3·36	3·41	0·20

welche Zahlen sich den früher für den ähnlich gebundenen Oximstickstoff beobachteten nähern, ohne sie jedoch ganz zu erreichen:

	r_α	r_{Na}	$r_\gamma - r_\alpha$
in aliphatischen Oximen, Mittel für $^{O-}N^{=C}$	3·92	3·93	0·25

Der Umstand, dass bei dem Formamid die unter Annahme der Karbonylform berechneten Konstanten des Stickstoffs etwas zu gross, die unter Zugrundelegung der Hydroxylform abgeleiteten aber etwas zu klein ausfallen, deutet nun in der That darauf hin, dass dieser Körper zu den tautomeren Verbindungen gehören und aus einer Mischung der

[1]) Herr J. Traube will dies auf den Einfluss der Association, welche bei den Anfangsgliedern der homologen Reihen am stärksten erfolgt, zurückführen. Nun zeigen aber nach den genausten Messungen von Lorenz und Prytz gerade die associationsfähigsten Körper, nämlich das Wasser, der Methylalkohol und auch das Aceton, im Dampfzustande, in welchem sie bekanntlich nur wenig oder gar nicht associiert sind (die Dämpfe wurden im Vakuum bei 100° untersucht), und im flüssigen, associierten Zustande ein konstantes Brechungsvermögen $\frac{n^2-1}{(n^2+2)d}$. Hieraus und noch aus vielen anderen Beobachtungen ergiebt sich, dass ein Einfluss der Association auf das Lichtbrechungs- und -zerstreuungsvermögen bisher nicht nachweisbar ist, und damit fallen alle auf diese unbewiesene Annahme gegründeten Folgerungen und Berechnungen.

beiden desmotropen Formen bestehen, also zum Teil die Amid-, zum Teil die Imidgruppe enthalten könnte.

Wenn somit die optischen Konstanten des Stickstoffs in den primären Amiden vor der Hand noch unbekannt bleiben, so ergaben sich doch bei den sekundären und tertiären Amiden Werte, welche sich von denjenigen der sekundären und tertiären Amine bestimmt unterscheiden, und zwar merklich kleiner sind. Die Oxydation der am Stickstoff gebundenen Gruppe CH_2 zu CO hat also einen ähnlichen Effekt, wie der Übergang von einem Amin höherer zu einem solchen niederer Ordnung, oder wie eine Verminderung der mit dem Stickstoff unmittelbar vereinigten Kohlenstoffmenge.

Kehren wir von dieser Abschweifung zurück zu den Nitraminen und Nitrourethanen. Aus dem vorstehenden ergiebt sich, dass bei Ableitung der spektrischen Werte der Nitrogruppe für den Stickstoff der Amin- und Urethanreste besondere Konstanten einzuführen sind, je nachdem es sich um einen primären oder sekundären Amin-, resp. Urethanrest handelt. Für den Stickstoff der Aminreste wären die früher bestimmten Konstanten bei den primären und sekundären Aminen zu benutzen, während für den Stickstoff der Alkylurethane die im vorstehenden erhaltenen Mittelwerte einzusetzen wären.

Indessen würde die Ableitung der gesuchten Äquivalente der NO_2-Gruppe offenbar noch mit grösserer Genauigkeit erfolgen, wenn die spektrischen Werte der Amin-, resp. Urethanreste in jedem einzelnen Falle direkt aus der Beobachtung bestimmt werden könnten. Dies ist Dank der Reichhaltigkeit des vorliegenden Materials bei fast allen Nitrourethanen und bei mehreren Nitraminen möglich gewesen. So wurden z. B. die Äquivalente der Nitrogruppe im sekundären Butylnitramin, $(C_4H_9)NH.NO_2$, ermittelt, indem von den beobachteten Molekularwerten dieses Körpers diejenigen des sekundären Butylamins weniger ein Wasserstoffatom subtrahiert wurden. In der nämlichen Weise ergaben sich die Werte für die Nitrogruppe bei dem normalen butylnitrokarbaminsauren Methyl, $(C_4H_9)N(CO.OCH_3).NO_2$, durch Subtraktion der beobachteten Molekularkonstanten des normalen butylkarbaminsauren Methyls minus ein Wasserstoffatom, $(C_4H_9)N(CO.OCH_3)$, von den Molekularwerten der Nitroverbindung. Durch das genannte Verfahren sind die im folgenden angegebenen spektrischen Äquivalente des Komplexes NO_2 bei fast allen Nitrourethanen und bei mehreren Nitraminen ermittelt worden. Nur in denjenigen Fällen sind die Äquivalente der Nitrogruppe mittels der atomeren Konstanten berechnet worden, wo der optische Wert des Amin-, resp. Urethanrestes mangels des entsprechenden Materials nicht durch direkte Beobachtung bestimmt werden konnte.

Ein Blick auf die nachstehende Tabelle genügt, um festzustellen, dass sämtliche Konstanten für die Gruppe NO_2, ebenso wie wir es vorher für den Komplex N_2O_2 nachgewiesen hatten, bei allen drei Reihen von Körpern annähernd gleich sind. Dabei verdient hervorgehoben zu werden, dass die verschiedene Art der Ableitung der Konstanten für die Gruppe NO_2 bei den einzelnen Körpern von keinem erkennbaren Einfluss auf die numerischen Werte ist. Bei dem einen Verfahren wurde in der angegebenen Weise die beobachtete Molekularrefraktion resp. -dispersion eines Nitramins oder Nitrourethans mit den ent-

		$\mathfrak{r}_\alpha$	$\mathfrak{r}_{Na}$	$\mathfrak{r}_\gamma - \mathfrak{r}_\alpha$
Spektrometrische Konstanten von NO_2 in primären Nitraminen:				
1. Methylnitramin (48·6°)	$CH_4N(NO_2)$	7·572	7·639	0·503
2. norm. Butylnitramin	$C_4H_{10}N(NO_2)$	7·569	7·610	0·540
3. sekund. Butylnitramin [1]	$C_4H_{10}N(NO_2)$	7·433	7·461	0·506
4. norm. Hexylnitramin	$C_6H_{14}N(NO_2)$	7·607	7·624	0·528
Spektrometrische Konstanten von NO_2 in sekundären Nitraminen:				
5. Dimethylnitramin (72·3°)	$C_2H_6N(NO_2)$	7·538	7·693	0·521
6. Äthylmethylnitramin	$C_3H_8N(NO_2)$	7·107	7·260	0·530
7. norm. Butylmethylnitramin [2]	$C_5H_{12}N(NO_2)$	7·313	7·341	0·576
8. „ „ II [2]	$C_5H_{12}N(NO_2)$	7·353	7·381	0·576
9. Isobutylmethylnitramin	$C_5H_{12}N(NO_2)$	7·245	7·374	0·548
10. Nitropiperidin [3]	$C_5H_{10}N(NO_2)$	7·293	7·331	0·576
11. Benzylmethylnitramin [4]	$C_8H_{10}N(NO_2)$	7·332	7·348	0·555
Spektrometrische Konstanten von NO_2 in Alkylnitrourethanen:				
12. Methylnitrokarbaminsaures Äthyl [5]	$C_4H_8O_2N(NO_2)$	7·557	7·607	0·500
13. norm. Butylnitrokarbamins. Methyl [6]	$C_6H_{12}O_2N(NO_2)$	7·583	7·591	0·486
14. sekund. Butylnitrokarbamins. Methyl [6]	$C_6H_{12}O_2N(NO_2)$	7·623	7·631	0·496
15. Isobutylnitrokarbaminsaures Methyl [6]	$C_6H_{12}O_2N(NO_2)$	7·533	7·541	0·476
16. norm. Butylnitrokarbamins. Äthyl [6]	$C_7H_{14}O_2N(NO_2)$	7·583	7·601	0·496
17. sekund. Butylnitrokarbamins. Äthyl [6]	$C_7H_{14}O_2N(NO_2)$	7·553	7·571	0·496
18. Isobutylnitrokarbaminsaures Äthyl [6]	$C_7H_{14}O_2N(NO_2)$	7·573	7·601	0·506
	Generalmittel für NO_2	7·465	7·511	0·523

[1]) Berechnet mittels des entsprechenden sekundären Butylamins.

[2]) Berechnet mittels norm. Butylmethylamin.

[3]) Berechnet mittels Piperidin.

[4]) Die optischen Äquivalente für $C_6H_5.CH_2.N.CH_3$, hier in Berechnung eingehend, wurden, da Benzylmethylamin nicht untersucht ist, annähernd aus Benzylamin (diese Zeitschr. **16**, 500. 1895) interpoliert.

[5]) Berechnet mit Hilfe der Mittelwerte ${}^{H}N\!<^{C-}_{CO}$ aus sämtlichen Urethanen, vergl. Seite 586.

[6]) Berechnet mittels des entsprechenden Urethans (norm. Butylkarbaminsaures Methyl etc.).

sprechenden Beobachtungswerten des zugehörigen Amins oder Urethans direkt verglichen. Bei dem anderen Verfahren dagegen wurden die Atomrefraktionen, resp. -dispersionen des Kohlenstoffs, Wasserstoffs und des Sauerstoffs und Stickstoffs in deren verschiedenen Bindungsformen, zu der Ableitung benutzt, indem mit Hilfe dieser Werte die optischen Äquivalente der mit dem Komplex NO_2 vereinigten Reste berechnet wurden. Die befriedigende Übereinstimmung der mittels beider Verfahren sich ergebenden Zahlen für die Nitrogruppe bestätigt aufs neue die praktische Brauchbarkeit der von mir aufgestellten Atomrefraktionen und -dispersionen. Zur Einführung neuer, auf anderen als den bisher üblichen Wegen abgeleiteten atomeren Konstanten, wie dies in den letzten Jahren von Eykman, von J. Traube und noch von mehreren Seiten versucht worden ist, liegt, da die seitherigen Werte sich als durchaus zweckentsprechend bewährt haben, um so weniger Veranlassung vor, als alle diese in mehr oder minder modifizierten Weise abgeleiteten atomeren Konstanten ebenfalls nichts anderes als empirische Mittelwerte darstellen[1]).

[1]) Hr. J. Traube (Ber. d. d. Chem. Ges. **29**, 2731. 1896; **30**, 39, 43. 1897) glaubt nachgewiesen zu haben, dass der Sauerstoff und der Stickstoff in ihren verschiedenen Bindungsformen gleichförmigere Atomwerte besitzen, als dies aus meinen Untersuchungen hervorging, und er hält dies für einen zu Gunsten seiner Rechnungen sprechenden Umstand. Abgesehen davon, dass es auch Hrn. Traube nicht gelungen ist, einen einzigen Normalwert für den Stickstoff aufzufinden, er vielmehr zur Statuierung zahlreicher „Ausnahmen" genötigt ist, würde ich auch die behauptete grössere Gleichförmigkeit keineswegs als einen Vorzug, sondern im Gegenteil als einen Mangel bezeichnen. Denn das Interesse, welches der Chemiker an der spektrometrischen Methode nimmt, beruht doch gerade hauptsächlich darauf, dass sie Hilfsmittel zur Charakterisierung der verschiedenartigen Atombindungen (Konstitution) darbietet. Man darf es nun von vornherein für sehr unwahrscheinlich halten, dass — nach Traube — mehrfache Bindungen von Sauerstoff- oder von Stickstoffatomen keinen optischen Einfluss haben sollen, da doch bei Kohlenstoffatomen, auch nach dem Rechenverfahren Traubes, ein solcher Einfluss stattfindet. Es lässt sich aber leicht zeigen, dass dies Rechenverfahren unhaltbar ist, ohne dass es nötig wäre, auf die Grundlagen desselben kritisch einzugehen. Die Resultate stehen nämlich mit den Thatsachen in Widerspruch. So müssten z. B. nach Traube Aldehyde und Ketone mit isomeren Alkylenoxyden isospektrisch sein, in Wirklichkeit sind sie aber heterospektrisch. Ferner müsste die Polymerisation der Aldehyde optisch einflusslos sein; thatsächlich ist das Gegenteil der Fall. Denn ganz so wie durch Polymerisation von Olefinen und Acetylenen das Refraktions- und Dispersionsvermögen stets abnimmt, so nimmt es auch bei der Polymerisation der Aldehyde ab. Da der chemische Vorgang in beiden Fällen der nämliche ist: Lösungen von sogen. mehrfachen Bindungen, so ist eben auch der optische Effekt der gleiche. — Unrichtig ist unter anderem auch das Resultat Traubes, dass in primären, sekundären und

Verfolgt man nun die Zahlenwerte der vorstehenden Tabelle bis ins einzelne, so zeigt sich, dass dieselben bei den primären Alkylnitraminen und bei den sekundären Alkylnitrourethanen fast absolut gleich sind, während die sekundären Dialkylnitramine in der Mehrzahl etwas kleinere Refraktions- und etwas grössere Dispersionswerte aufweisen. Man darf annehmen, dass Versuchsfehler irgend welcher Art hier nicht vorliegen, sondern ein, wenn auch nur schwacher, so doch immerhin bemerkbarer spezifischer Einfluss der Radikale stattfindet. Die vorkommenden Abweichungen sind indessen numerisch so unerheblich, dass sie einer praktischen Berücksichtigung vorläufig nicht bedürfen, und man für die Äquivalente der Gruppe NO_2 das Generalmittel aus sämtlichen Beobachtungen aller drei Reihen nehmen kann.

Aus der nahen Übereinstimmung der Konstanten von NO_2 ergiebt sich also, dass dieser Komplex, wie auch die Gruppe N_2O_2, in den Verbindungen aller drei Reihen in gleicher Weise gesättigt ist.

V. Nitrosoverbindungen.

In der I. Abhandlung sind die Konstanten einer Reihe von aliphatischen, resp. alicyklischen Nitrosaminen $RRN.NO$ mitgeteilt worden. Zieht man die optischen Äquivalente der Kohlenwasserstoffreste von den Molekularkonstanten ab, so ergeben sich folgende Werte für den Komplex $N(NO)$:

---

tertiären Aminen der Stickstoff gleichen optischen Wert hat, und den nämlichen bei der Verkettung mit aromatischen oder mit aliphatischen Radikalen. Auch hier stehen die Thatsachen entgegen. Denn isomere Körper dieser Art sind niemals isospektrisch, wie sie es nach Traube sein müssten, sondern das tertiäre Amin zeigt die grösste, das sekundäre die kleinere, das primäre die kleinste Molekularrefraktion und -dispersion. Ebenso besitzen die Toluidine, ihre Homologen und Analogen stets andere (grössere) Molekularkonstanten als Isomere vom Typus des Benzylamins. Die Unterschiede sind freilich nicht in allen Fällen sehr auffallend, aber ganz konstant und die Versuchsfehler sicher übersteigend. Dies alles ist übrigens schon in meiner II. Abhandlung über die Spektrochemie des Stickstoffs bis ins einzelne nachgewiesen, von Hrn. Traube aber leider nicht beachtet worden.

Die Traubeschen Rechnungen beruhen also auf unzulässigen Annahmen — denn sie führen zu thatsächlich unrichtigen Ergebnissen. Dass seine Atomrefraktionen ungeachtet dessen in beschränktem Gebiete (bei analogen Verbindungen) zur Ableitung der Molekularrefraktion anwendbar sein können, beweist natürlich gar nichts für die prinzipielle Zulässigkeit und allgemeinere Brauchbarkeit. Denn in eng begrenzten Bezirken sind bekanntlich die Konstanten jeder Interpolationsformel — und die Traubeschen Rechnungen gründen sich auch auf nichts anderes — anwendbar, die Interpolationsgleichung mag aus noch so falschen Prämissen abgeleitet sein. Ein notorisches Beispiel ist Cauchys Dispersionsausdruck.

		r_α	r_{Na}	$r_\gamma - r_\alpha$
Nitrosodimethylamin	$C_2H_6 . N_2O$	7·81	8·00	(0·54 extrapol.)
Nitrosodiäthylamin	$C_4H_{10}.N_2O$	7·75	7·92	(0·54 extrapol.)
Nitrosodiisobutylamin	$C_8H_{18}.N_2O$	8·03	8·14	0·61
Nitrosopiperidin	$C_5H_{10}.N_2O$	8·11	8·16	(0·65 extrapol.)
Mittelwerte für $N.NO$		7·93	8·06	0·59

Es ist nur ein aromatisches, flüssiges Nitrosamin zur Untersuchung gelangt, das Nitrosomethylanilin, $(C_6H_5)(CH_3)N.NO$. Werden in derselben Weise die atomaren spektrischen Werte der Radikale $C_6H_5/{=}_3$ und CH_3 von den beobachteten Molekularkonstanten abgezogen, so erhält man in diesem Falle für den Rest $N.NO$ im

		r_α	r_{Na}	$r_\gamma - r_\alpha$
Nitrosomethylanilin	$(C_6H_5/{=}_3)(CH_3)N_2O$	8·81	9·11	(1·43 extrapol.)

Wir finden hier eine erneute Bestätigung der Thatsache, dass durch unmittelbare Verbindung eines aromatischen Radikals mit einer stickstoffhaltigen Gruppe, hier $> N.NO$, die spektrischen Äquivalente der letzteren erhöht werden.

Subtrahiert man nun von den Molekularkonstanten der Nitrosamine die in jedem einzelnen Falle direkt aus den Beobachtungen abgeleiteten Äquivalente des zugehörigen Aminrestes, indem man z. B. beim Nitrosopiperidin die experimentell bestimmten Molekularwerte des Piperidins selbst, minus der Konstanten eines Wasserstoffatoms, abzieht:

$$(C_5H_{10})N.NO - \left[(C_5H_{10})NH - H\right] = NO,$$

so werden für die Reste NO nachstehende Zahlen erhalten:

		r_α	r_{Na}	$r_\gamma - r_\alpha$
Nitrosodimethylamin	$(CH_3)_2N.NO$	5·21	5·35	(0·40 extrapol.)
Nitrosodiäthylamin	$(C_2H_5)_2N.NO$	5·27	5·28	(0·44 extrapol.)
Nitrosodiisobutylamin	$(C_4H_9)_2N.NO$	5·27	5·28	0·50
Nitrosopiperidin	$(C_5H_{10})''N.NO$	5·55	5·58	(0·53 extrapol.)
Mittelwerte für NO		5·33	5·37	0·47

Wie ersichtlich, ergeben sich bei den aliphatischen und alicyklischen Nitrosaminen sowohl für den Komplex $N.NO$, wie auch für NO in Bezug auf Refraktion recht annähernd konstante und von den Mittelwerten nach der positiven wie nach der negativen Seite wenig abweichende Werte. Hinsichtlich der Dispersion ist dagegen auch hier wie so oft eine mindere Gleichförmigkeit zu bemerken.

Diesen gesättigten Nitrosaminen stellt sich das Nitrosomethylanilin, wenigstens in Bezug auf Refraktion, an die Seite. Zieht man die beobachteten Werte des Methylanilins minus ein Wasserstoffatom von denjenigen des Nitrosomethylanilins ab:

$$(C_6H_5)(CH_3)N.NO - \left[(C_6H_5)(CH_3)NH - H\right] = NO,$$

in welchem Falle also der Einfluss der Nachbarschaft der Phenylgruppe und des Stickstoffatoms beseitigt wird, so ergeben sich folgende Äquivalente:

	r_α	r_{Na}	$r_\gamma - r_\alpha$
für NO	5·50	5·55	(0·70 extrapol.)

Der (extrapolierte) Dispersionswert ist allerdings bei dem Nitrosomethylanilin sehr viel höher als bei den aliphatischen Verbindungen. Bei den aromatischen Körpern ist aber bekanntlich die Dispersion ganz allgemein nicht nur unregelmässiger, sondern auch bedeutend grösser und lässt sich selten auch nur mit einigermassen befriedigender Annäherung berechnen.

Es ist nun von Interesse, zu ermitteln, welche Werte der Gruppe NO in den Alkylnitriten $RO.NO$ zukommen und diese Werte zu vergleichen mit denjenigen, welche sich bei den aliphatischen Nitrosaminen ergaben. Am genauesten werden die gesuchten Werte zu erhalten sein, wenn man von den Molekularkonstanten der Alkylnitrite die beobachteten Äquivalente der entsprechenden Alkohole minus ein Wasserstoffatom, RO, abzieht, und auf diesem Wege findet man die nachstehenden Zahlen:

		r_α	r_{Na}	$r_\gamma - r_\alpha$
Propylnitrit	$C_3H_7\ O.NO$	5·78	5·82	—
Isobutylnitrit	$C_4H_9\ O.NO$	5·88	5·93	0·34
Isoamylnitrit	$C_5H_{11}O.NO$	5·92	5·98	0·33
Mittelwerte für NO		5·86	5·91	0·34

Man sieht, dass diese Werte, wenn auch nicht sehr stark, so doch immerhin ganz unverkennbar von den bei aliphatischen Nitrosaminen geltenden abweichen. Die Refraktionskonstanten der NO-Gruppe der Alkylnitrite sind durchgehends grösser, die Dispersionswerte kleiner, als die entsprechenden Konstanten bei den Nitrosaminen. Die Ursache dieser Verschiedenheit liegt augenscheinlich darin, dass in den Alkylnitriten der Komplex NO mit Sauerstoff verbunden ist, zu $O.NO$, in den Nitrosaminen aber mit Stickstoff, zu $N.NO$. Es bildet dies eine weitere Bestätigung des ausserordentlich konstitutiven Verhaltens des Stickstoffs, dessen optisches Äquivalent nicht nur davon abhängt, in welchem quantitativen Grade er abgesättigt ist, sondern das auch von der Qualität der mit ihm verbundenen Atome beeinflusst wird, und zwar in auffallenderem Masse, als dies bei anderen Elementen zu beobachten ist. —

Nach alledem darf es nicht Wunder nehmen, dass der Komplex NO im freien Zustande, in welchem er als Stickoxydgas auftritt, und in dem er als ungesättigtes Radikal eine ganz eigenartige, von der Natur der

gesättigten NO-Gruppe der Nitrite und Nitrosamine völlig abweichende Beschaffenheit zeigt, auch in optischer Beziehung eine Sonderstellung einnimmt. Die Dispersionsverhältnisse des Stickoxydgases sind noch unbekannt, die Molekularrefraktion dagegen ergiebt sich aus den Beobachtungen von Dulong für weisses Licht zu 4·51 und von Mascart für Natriumlicht zu 4·43, im Mittel $\mathfrak{M} = 4{\cdot}47$ [1]). Dieser Refraktionswert ist also viel geringer als derjenige des abgesättigten Komplexes in den Nitriten und Nitrosaminen, in welchen der Stickstoff nicht nur zwei, sondern drei Valenzen bethätigt.

VI. Hydrazine, Hydroxylamine und Ammoniak.

Ausser dem Hydrazin selbst sind noch vier, teils primäre, teils sekundäre aliphatische und aromatische Substitutionsprodukte desselben zur Untersuchung gekommen. Zieht man von den Molekularkonstanten dieser Körper die spektrischen Äquivalente der mit dem Stickstoffpaar verbundenen Reste ab, so ergeben sich folgende Werte:

				$\mathfrak{r}_\alpha$	$\mathfrak{r}_{Na}$	$\mathfrak{r}_\gamma - \mathfrak{r}_\alpha$
Hydrazin	$H_2N.NH_2$	$N_2 =$	${}^{H_2}N.N^{H_2} =$	4·40	4·66	0·12
as. Dimethylhydrazin	$(CH_3)_2N.NH_2$	$N_2 =$	${}^{-C}_{-C}{>}N.N^{H_2} =$	5·03	5·27	0·23
as. norm. Butylmethylhydrazin	$(C_4H_9)(CH_3)N.NH_2$	$N_2 =$	${}^{-C}_{-C}{>}N.N^{H_2} =$	5·05	5·28	0·22
Phenylhydrazin	$(C_6H_5)NH.NH_2$	$N_2 =$	${}^{Bz}_{H}{>}N.N^{H_2} =$	5·19	5·48	0·69
as. Phenylmethylhydrazin	$(C_6H_5)(CH_3)N.NH_2$	$N_2 =$	${}^{Bz}_{-C}{>}N.N^{H_2} =$	5·77	6·09	0·93

Wie man sieht, kann von einer Konstanz der Werte von N_2 nicht die Rede sein, dieselben steigen vielmehr vom Hydrazin bis zu dem Phenylmethylhydrazin kontinuierlich an, was namentlich in Bezug auf die Dispersion in einer enormen Progression stattfindet. Diese Erscheinung ist aber durchaus nicht überraschend. Denn erinnert man sich des Umstandes, dass die spektrischen Äquivalente des Stickstoffs in den Aminen von den primären zu den tertiären und von den aliphatischen zu den aromatischen stets anwachsen, so wird der obige Thatbestand sofort klar, und man sieht, dass er von vornherein mit Bestimmtheit so und nicht anders zu erwarten war.

Von den beiden Stickstoffatomen der vorstehenden Körper ist nur das eine in allen diesen Substanzen gleichartig gebunden, als N^{H_2}, das andere ist entweder primär, wie im Hydrazin selbst, oder sekundär aliphatisch,

[1]) J. W. Brühl, Refraktion der Gase und Dämpfe: diese Ztschr. 7, 1 (1891).

$^{-C}_{-C}\!>\!N$, oder primär aromatisch, $^{Bz}_{H}\!>\!N$, oder sekundär aromatisch, $^{Bz}_{-C}\!>\!N$. Nur das as. Dimethylhydrazin, $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!N-NH_2$, und das as. Butylmethylhydrazin, $\begin{matrix}C_4H_9\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!N-NH_2$, enthalten alle beiden Stickstoffatome gleichartig gebunden, und zwar das eine Atom als N^{H_2}, das andere als $^{-C}_{-C}\!>\!N$. Diese beiden Körper, und zwar diese allein, zeigen denn auch in der That vollkommen gleiche Konstanten für das kombinierte Stickstoffpaar. Hieraus ergiebt sich also handgreiflich, dass und in welcher Weise bei den Aminen die spektrischen Stickstoffäquivalente von der Konstitution abhängig sind.

Zieht man nun in jedem einzelnen Falle von den obigen Werten der Gruppe N_2 die jeweiligen spektrischen Äquivalente des *verschiedenartigen* Stickstoffatoms ab, indem man für dieses die betreffenden, früher bei den primären und sekundären, aliphatischen oder aromatischen Aminen festgestellten Mittelwerte einsetzt, so sollten sich offenbar bei allen Hydrazinen für das andere, allen gemeinsame, und zwar mit zwei Wasserstoffatomen verkettete Stickstoffatom, N^{H_2}, annähernd die nämlichen Zahlen ergeben. In Wirklichkeit erhält man folgende Zahlenwerte:

		r_α	r_{Na}	$r_\gamma - r_\alpha$
Hydrazin	$H_2N.NH_2$	2·20	2·33	0·06
as. Dimethylhydrazin	$(CH_3)_2.N.NH_2$	2·42	2·62	0·10
as. norm. Butylmethylhydrazin	$(C_4H_9)(CH_3)N.NH_2$	2·45	2·63	0·09
Phenylhydrazin	$(C_6H_5)NH.NH_2$	2·17	2·27	0·07
as. Phenylmethylhydrazin	$(C_6H_5)(CH_3)N.NH_2$	2·36	2·50	0·11
	Mittelwerte für N^{H_2}	2·32	2·47	0·09
Hydroxylamin	$HO.NH_2$	2·35	2·51	0·07
β-Methylhydroxylamin	$HO.NH(CH_3)$	2·33	2·48	0·08
Ammoniakgas	$H.NH_2$	2·32	2·50	0·07
	Generalmittel für das Stickstoffatom N^{H_2}	2·33	2·48	0·08

Man findet also jetzt in der That eine sehr befriedigende Übereinstimmung der Refraktionsäquivalente für das allen Hydrazinen gemeinsame, an zwei Wasserstoffatome gebundene Stickstoffatom. Erheblicher sind freilich die Abweichungen in Bezug auf die konstitutivere Dispersion, jedoch sind auch diese nicht besonders ins Gewicht fallend, wenn man bedenkt, dass die gesamten Versuchsfehler sich in so kleinen Zahlen zusammenhäufen und sie also verhältnismässig viel stärker als die Refraktionswerte beeinflussen.

In die vorstehende Tabelle sind ausser den Hydrazinen noch das Hydroxylamin, das β-Methylhydroxylamin und das Ammoniakgas mit

aufgenommen [1]). In diesen Körpern kommen, wie ersichtlich, dem Stickstoffatome die nämlichen spektrischen Werte zu. Mit diesen stimmen aber auch die früher für den Stickstoff der aliphatischen Primäramine abgeleiteten Äquivalente:

$$\mathfrak{r}_\alpha = 2{\cdot}31 \quad \mathfrak{r}_{Na} = 2{\cdot}45 \quad \mathfrak{r}_\gamma - \mathfrak{r}_\alpha = 0{\cdot}07$$

fast vollkommen überein [2]).

Das Stickstoffatom der primären Amingruppe NH_2 zeigt demnach in den Hydrazinen, im Hydroxylamin, im Ammoniak und in den aliphatischen Aminen sehr annähernd gleiches optisches Verhalten.

VII. Diazoverbindungen.

Obwohl die Konstitution der Diazoverbindungen zur Zeit noch strittig ist, so besteht doch darüber keine Meinungsverschiedenheit, dass die beiden Stickstoffatome wie in den Hydrazinen direkt miteinander vereinigt sind, jedoch durch sogenannte mehrfache, je nach den Umständen doppelte oder dreifache Bindung

$$XN{=}NX' \quad \text{oder} \quad XX'N{\equiv}N$$

zusammengehalten werden.

Die Anzahl der flüssigen und leichter zugänglichen Diazoverbindungen ist leider nur eine sehr beschränkte, so dass ich mich vorläufig mit der Prüfung einiger weniger Repräsentanten dieser merkwürdigen Art von Körpern begnügen musste.

Dem Diazoessigester, welcher zuerst zur Untersuchung kam, wird nach den klassischen Arbeiten von Curtius gegenwärtig allgemein die Konstitution

$$\begin{array}{c} N{=}N \\ \diagdown\;\diagup \\ CH.CO.OC_2H_5 \end{array}$$

zugeschrieben. Unter Zugrundelegung dieser Formel ergeben sich die optischen Äquivalente der Diazogruppe, indem man von den beobachteten Molekularkonstanten die Werte des Restes $CH.CO.OC_2H_5$ abzieht, und man findet auf diese Weise

	$\mathfrak{r}_\alpha$	$\mathfrak{r}_{Na}$	$\mathfrak{r}_\gamma - \mathfrak{r}_\alpha$
für $N_2 = \begin{array}{c} N{=}N \\ \diagdown c \diagup \end{array}$	8·41	8·43	0·90

Die Refraktionsäquivalente der Diazogruppe sind sehr viel grösser als diejenigen irgend eines Stickstoffpaares der auf S. 595 angeführten

[1]) J. W. Brühl, Ber. d. d. chem. Ges. **26**, 2519 (1893).

[2]) Diese Zeitschr. **16**, 498 (1895).

Hydrazine. Auch die Dispersion ist enorm und wird nur von dem Stickstoffpaare des Phenylmethylhydrazins erreicht, bei welchem die gleichzeitige Bindung einer Phenyl- und Methylgruppe an das nämliche Stickstoffatom die Dispersion nachgewiesenermassen so sehr in die Höhe schraubt [1]).

Um das Inkrement der diazoartigen gegenüber der hydrazinischen Bindungsweise im vorliegenden Falle möglichst genau festzustellen, müsste man die Gruppe $N=N$ (mit c verbunden) des Diazoessigesters mit dem Komplex $-c-N-N-c-$ eines symmetrischen, sekundären, aliphatischen Hydrazins vergleichen können. Ein solches hat mir nicht zur Verfügung gestanden. Dagegen sind zwei asymmetrische, sekundäre, aliphatische Hydrazine untersucht worden, und der Fehler wird nicht erheblich sein, wenn wir diese zum Vergleich benutzen. Es hatte sich ergeben im

			r_α	r_{Na}	$r_\gamma - r_\alpha$
as. Dimethylhydrazin	$(CH_3)_2N.NH_2$	für N_2	5·03	5·27	0·23
as. norm. Butylmethylhydrazin	$(C_4H_9)(CH_3)N.H_2$	für N_2	5·05	5·28	0·22
	im Mittel	für $\genfrac{}{}{0pt}{}{-c}{-c}>N-N^{H_2}$	5·04	5·28	0·23

während im Diazoessigester

für $N-N$ (mit c verbunden)	8·41	8·43	0·90

beobachtet worden war. Die Differenz dieser Werte:

$\varDelta^N$	3·37	3·15	0·67

stellt jedenfalls sehr annähernd das Inkrement dar, welches hier der diazoartigen Bindungsweise entspricht. Dieses Inkrement, welches hinfort mit $\varDelta^N$ bezeichnet werden möge, ist, wie man sieht, enorm und übersteigt bei weitem dasjenige der Äthylenbindung, nämlich:

$\vert=$	1·84	1·71	0·23

Ein anderer Körper, der dem Diazoessigsäureester an die Seite zu stellen wäre, ist das Diazobenzolimid, welchem die Konstitution

$$\begin{matrix} N=N \\ \diagdown\diagup \\ N.C_6H_5 \end{matrix}$$

zugeschrieben wird. Subtrahiert man von den beobachteten Molekularkonstanten dieser Verbindung (Tafeln der I. Abhandl.) die spektrischen Werte der Phenylgruppe $C_6H_5 \vert=_3$, so ergiebt sich für den Rest:

	r_α	r_{Na}	$r_\gamma - r_\alpha$
N_3 = $N-N$ (mit N verbunden)	10·37	10·55	0·98

[1]) So z. B. auch bei Methylanilin und Äthylanilin: diese Ztschr. **16**, 503 (1895).

Das Inkrement der Diazobindung, Δ^N, kann man hier in ähnlicher Weise wie oben ableiten, indem man von den spektrischen Werten des Komplexes $\overset{N}{\triangle}$ $N=N$ die Äquivalente von $\overset{\ddot{N}}{\triangle}$ $N-N$, also von drei hydrazinartig gebundenen Stickstoffatomen abzieht. Aus den vorher festgestellten Mittelwerten des Hydrazinstickstoffs würde sich so ergeben:

	r_α	r_{Na}	$r_\gamma - r_\alpha$
für $N_3 = \overset{N}{\triangle}$ N——N	6·99	7·44	0·24

und hieraus also:

Δ^N	3·38	3·11	0·74

Die Übereinstimmung der hier für das Diazobenzolimid gefundenen Inkremente der Diazobindung mit den beim Diazoessigester ermittelten für alle drei Konstanten ist eine geradezu frappante. Ein besonderes Gewicht ist freilich auf diese, vielleicht nur zufällig so genaue Gleichheit der Inkremente nicht zu legen.

Denn es könnten vielleicht dem mit der Phenylgruppe vereinigten Stickstoffatome des Diazobenzolimids, wie in sonstigen Fällen, auch etwas erhöhte optische Äquivalente zukommen, und dann würde der vorstehenden Rechnung noch ein Korrektionsglied hinzuzufügen sein. Es lässt sich aber hierüber nichts sicheres aussagen, da möglicherweise im vorliegenden Falle die spektrischen Werte jenes Stickstoffatoms durch die anderseitige Nachbarschaft der Gruppe $N{=}N$ auch wieder herabgedrückt werden könnten, ebenso wie die Nachbarschaft des Komplexes $C{=}O$ die Äquivalente des Aminstickstoffs vermindert. Die entgegengesetzten Einflüsse der Phenyl- und der Diazogruppe würden sich dann aufheben können. Nehmen wir aber einmal an, dass eine solche Kompensation nicht stattfindet, und dass jenem mit Phenyl verbundenen Stickstoffatome dieselben spektrischen Äquivalente zukommen, wie dem des Anilins, aus welchem das Diazobenzolimid gebildet wird, nämlich:

	r_α	r_{Na}	$r_\gamma - r_\alpha$
${}^{Bz}N<$	2·85	3·08	0·56

so würden sich aus den Konstanten des Komplexes

${}^{Bz}N\langle{}^{N}_{N}\|$	10·37	10·55	0·98

bei dem Diazobenzolimid die folgenden Werte für die Diazogruppe ergeben:

$\overset{N}{\triangle}$ N——N	7·52	7·47	0·42

welche mit denjenigen des an Kohlenstoff geketteten Komplexes $N \equiv N$ im Diazoessigester:

	r_α	r_{Na}	$r_\gamma - r_\alpha$
$N \equiv N$ (an C)	8·41	8·43	0·90

weniger vollkommen übereinstimmen würden. Bei der verschiedenartigen Verkettungsweise der Diazogruppe in beiden Körpern, das eine Mal an Stickstoff, das andre Mal an Kohlenstoff, würde eine solche Abweichung ja nicht unmöglich sein.

Aber welche dieser Annahmen und Berechnungsweisen auch der Wahrheit näher kommen möge, so viel geht aus den Beobachtungen mit aller Bestimmtheit hervor, dass den beiden diazoartig gebundenen Stickstoffatomen auch im Benzolimid weit höhere optische Werte zukommen, als dem Stickstoffpaare in den Hydrazinen, und dass also die Herstellung der diazoartigen Bindungsweise auch in diesem Falle ein sehr grosses spektrisches Inkrement zur Folge hat.

Theoretischer Teil.

Auf Grund der vorstehenden Untersuchungen lassen sich die gebräuchlichen Konstitutionsformeln für eine Reihe von Verbindungen prüfen und für andere, deren Struktur noch unbestimmt ist, eine solche ableiten.

VIII. Konstitution der Azoxybenzole.

Die optische Untersuchung des Azoxybenzols hat ergeben, dass dieser Körper, $C_6H_5.N_2O.C_6H_5$, die ihm bisher zugeschriebene Struktur sicher nicht besitzt, dass er vielmehr zu den Diazoverbindungen gehört.

Die im geschmolzenen Zustande, bei 26°, untersuchte, tief rotgefärbte Substanz gestattete nur die Feststellung der Molekularrefraktion $\mathfrak{M}_\alpha$ und $\mathfrak{M}_{Na}$. Zieht man von diesen Beobachtungen die spektrischen Äquivalente der beiden Phenylreste, $2\,C_6H_5|\overline{=}_3$, ab, so ergeben sich folgende Zahlen:

	r_α	r_{Na}
für N_2O	11·96	12·64

Diese enormen Werte weisen mit Bestimmtheit darauf hin, dass dem Azoxybenzol unmöglich die ihm bisher erteilte Konstitution

$$C_6H_5 - N - N - C_6H_5 \quad (\text{beide } N \text{ an } O \text{ gebunden})$$

zukommen kann. Denn die Gegenwart zweier direkt mit Stickstoff verbundener Phenylgruppen kann die ausserordentliche Höhe der vorstehenden Werte nicht erklären.

Zur Schätzung dieses Einflusses lässt sich z. B. das Phenylhydrazin mit dem Hydrazin vergleichen, bei welchen Körpern für das jeweilige Stickstoffpaar folgende Äquivalente beobachtet wurden:

			r_α	r_{Na}
im Phenylhydrazin	$(C_6H_5)NH.NH_2$	für $N_2 = {}^{Bz}_{H}{>}N-N^{H_2}$	5·19	5·48
im Hydrazin	$H_2N.NH_2$	für $N_2 = {}^{H_2}N-N^{H_2}$	4·40	4·66
		Differenz	0·79	0·82

Nimmt man an, dass durch Einführung einer zweiten Phenylgruppe, in den anderen Aminkomplex, die nämliche Steigerung der optischen Beträge erfolgt, so würden sich für den Komplex $N_2 = {}^{Bz}N-N^{Bz}$ folgende Werte ergeben:

	r_α	r_{Na}
$N_2 = {}^{Bz}N-N^{Bz}$	5·98	6·30

Da dem einfach verketteten Sauerstoff im Hydroxylamin, in den organischen Hydroxylverbindungen und im Wasser[1]) annähernd gleiche Atomkonstanten zukommen wie in den Äthern, Alkylenoxyden u. s. w., so dürfen wir annehmen, dass die Werte des Sauerstoffs auch in der Gruppe $\begin{matrix}-N-N-\\ \diagdown\;\diagup \\ O\end{matrix}$ nicht wesentlich andere sein würden, nämlich, wie im Hydroxylamin, ungefähr

	r_α	r_{Na}
$-O-$	1·54	1·57

und man erhielte also für

$N_2O = {}^{Bz}N \text{———} N^{Bz}$ mit $\diagdown O \diagup$	7·52	7·87

Diese Zahlen können zwar, wie aus allem vorstehenden ersichtlich, nur als Näherungswerte gelten, allein sie genügen jedenfalls, um zu zeigen, dass die Gruppe N_2O des Azoxybenzols nicht die angenommene Konstitution besitzen kann. Denn die beobachteten Werte sind enorm viel höher als die berechneten, nämlich:

	r_α	r_{Na}
N_2O im Azoxybenzol, beobachtet	11·96	12·64
${}^{Bz}N \text{———} N^{Bz}$ mit $\diagdown O \diagup$ berechnet	7·52	7·87
Differenz	4·44	4·77

Die Differenz überschreitet noch beträchtlich die bei dem Diazoessigester und beim Diazobenzolimid ermittelten Inkremente der Diazobindung, und zwar: im Mittel Δ^N 3·38 3·13

[1]) J. W. Brühl, Ber. d. d. chem. Ges. **26**, 2518 (1893).

Das Azoxybenzol erweist sich also als eine diazoartige Verbindung, welcher man etwa die Formeln

$$C_6H_5.N \equiv N.C_6H_5 \quad (\text{beide } N \text{ mit } O \text{ verbunden}) \qquad \text{oder} \qquad C_6H_5.N = N.C_6H_5 \quad (N = O)$$

beilegen könnte. Nun ist in der That in neuerer Zeit, namentlich von Bamberger, auch aus chemischen Gründen für das Azoxybenzol eine diazoartige Struktur in Betracht gezogen worden. Die eine wie die andere der obigen Formeln würde nicht nur das ausserordentlich hohe Brechungsvermögen des Körpers erklären, sondern auch den Umstand, dass zwischen dem beobachteten und dem wie oben berechneten Äquivalent der Gruppe N_2O sich eine Differenz ergiebt, welche sogar das Inkrement der doppelten Stickstoffbindung im Diazoessigester und Diazobenzolimid überschreitet. Denn beide Formeln enthalten fünfwertigen Stickstoff, die erste in dreifacher Bindung, die andere in zweifacher, mit gleichzeitiger doppelter Sauerstoffverkettung. Erfahrungsgemäss lassen aber diese Umstände noch ein höheres optisches Inkrement erwarten, als die Diazogruppe des Typus $XN = NX$.

IX. Konstitution der sogen. Nitrosacylamine.

Die Nitrosacylamine entstehen in derselben Weise aus Acylaminen, wie die Nitrosalkylamine aus den Alkylaminen: durch Einwirkung salpetriger Säure. Auf Grund dieser scheinbar so ganz einfachen und deshalb auch gleichartig formulierten Synthesen:

$$\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix} > NH + HO - N = O \;=\; H_2O + \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix} > N - N = O$$

$$\begin{matrix} R \\ R'.CO \end{matrix} > NH + HO - N = O \;=\; H_2O + \begin{matrix} R \\ R'.CO \end{matrix} > N - N = O$$

hat man den Nitrosacylaminen und den Nitrosalkylaminen die nämliche Struktur zugeschrieben:

Wenn dies richtig wäre, so könnten nach allen bisherigen Ergebnissen dem Komplex N_2O in beiden Fällen nur wenig verschiedene optische Werte zukommen, und zwar etwas niedrigere bei dem Nitrosacylamin, dessen CO-Gruppe auf den benachbarten Stickstoff den vorher nachgewiesenen, schwach deprimierenden Einfluss ausüben würde. Bei der Untersuchung des sogen. Nitrosoäthylurethans, von der vermeintlichen Struktur $\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5O.CO \end{matrix} > N - N = O$, ergaben sich aber ganz andere und völlig unerwartete Resultate[1]).

[1]) Eine vorläufige Mitteilung darüber habe ich bereits in den Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 816 (1897) gemacht.

Bei den aliphatischen Nitrosaminen waren für die Gruppe N_2O im Mittel die folgenden Konstanten gefunden worden:

	r_α	r_{Na}	$r_\gamma - r_\alpha$
für N_2O	7·93	8·06	0·59

Das Nitrosoäthylurethan, dessen rötlich gelbe Farbe die Dispersion nicht zu bestimmen gestattete, lieferte durch Abzug der optischen Äquivalente von C_2H_5 und $C_2H_5O.CO$ von der beobachteten Molekularrefraktion folgende Zahlen:

	r_α	r_{Na}	$r_\gamma - r_\alpha$
für N_2O	9·28	9·35	—

Wie man sieht, sind diese Werte nicht, wie bei der angenommenen Konstitution zu erwarten war, kleiner, sondern sie sind ganz ausserordentlich viel grösser, als diejenigen der Nitrosalkylamine.

Das nämliche ergiebt sich auch in Bezug auf den Komplex NO. Um diesen Wert bei dem Nitrosoalkylurethan, von der angenommenen Struktur $\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5O.CO\end{matrix}\Big\rangle N-NO$, unabhängig von dem Einfluss der CO-Gruppe zu ermitteln, wäre von der Molekularrefraktion dieses Körpers der optische Wert des Urethanrestes $\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5O.CO\end{matrix}\Big\rangle N$ abzuziehen. Die hierzu erforderlichen Konstanten des Äthylurethans, $\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5O.CO\end{matrix}\Big\rangle NH =$ $C_5H_{11}O_2N$, lassen sich, da dieser Körper selbst nicht gemessen wurde, mit jedenfalls vollkommen ausreichender Genauigkeit aus den zur Untersuchung gelangten homologen Urethanen ableiten. Subtrahiert man von der Molekularrefraktion dieser Verbindungen die Refraktionsäquivalente der entsprechenden Zusammensetzungsdifferenzen CH_2, resp. nCH_2, so ergeben sich für das Äthylurethan selbst und hieraus für den um ein Wasserstoffatom ärmeren Rest $\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5O.CO\end{matrix}\Big\rangle N$ folgende Werte:

		für $C_5H_{11}O_2N$ $\mathfrak{M}_\alpha$	für $C_5H_{11}O_2N$ $\mathfrak{M}_{Na}$
aus norm. Butylkarbaminsaurem Methyl	$C_6H_{13}O_2N$	30·10	30·25
aus sekund. " "	$C_6H_{13}O_2N$	30·05	30·20
aus Iso- " "	$C_6H_{13}O_2N$	30·14	30·29
aus norm. Butylkarbaminsaurem Äthyl	$C_7H_{15}O_2N$	30·20	30·32
aus sekund. " "	$C_7H_{15}O_2N$	30·23	30·35
aus Iso- " "	$C_7H_{15}O_2N$	30·20	30·31
aus norm. Hexylkarbaminsaurem Äthyl	$C_9H_{19}O_2N$	30·33	30·43
Mittelwert für Äthylkarbaminsaures Äthyl	$C_5H_{11}O_2N$	30·18	30·31
Mittelwert für $C_5H_{11}O_2N-H$	$= C_5H_{10}O_2N$	29·08	29·26

Zieht man nun diesen mittleren Wert für $C_5H_{10}O_2N$ von den beobachteten Molekularkonstanten des sogenannten Nitrosoäthylurethans $C_5H_{10}O_2N.NO$, ab, so ergiebt sich für den Rest:

	r_α	r_{Na}
NO	7·04	7·07

Nach demselben Verfahren waren bei den Nitrosalkylaminen die optischen Äquivalente der NO-Gruppe abgeleitet worden. Indem man von den Molekularkonstanten die entsprechenden Werte des zugehörigen Amins minus ein Wasserstoffatom abzog:

$$RR'N.NO - [RR'NH - H] = NO$$

ergaben sich im Mittel folgende Zahlen:

	r_α	r_{Na}
für NO	5·33	5·55

Also auch für den Komplex NO sind, ebenso wie für die Gruppe N_2O, die beim Nitrosoalkylurethan gefundenen Äquivalente viel grösser als bei den Nitrosodialkylaminen.

Aus alledem ergiebt sich, dass die in den Nitrosodialkylaminen enthaltene Gruppe $>N-NO$ im sogenannten Nitrosoäthylurethan nicht angenommen werden kann. Da nun erfahrungsgemäss mehrfache Bindung zwischen gleichartigen Atomen stets ein besonders hohes Refraktionsinkrement zur Folge hat, was wir vorher auch für den Stickstoff der Diazokörper bestätigt fanden, so liegt der Gedanke nahe, dass auch die ausserordentlich hohe Molekularrefraktion des Nitrosoäthylurethans durch eine diazoartige Struktur bewirkt wird.

Welche der möglichen Konstitutionsformeln speziell im vorliegenden Falle zutrifft, lässt sich, ebenso wenig wie bei anderen Diazoverbindungen, mit Sicherheit nachweisen. Ich bin aber in Übereinstimmung mit einer mir von Herrn Roland Scholl brieflich mitgeteilten Auffassung zur Zeit am meisten geneigt, die folgende Bildungsweise anzunehmen:

$$\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5O.CO \end{matrix}\!\!>N\boxed{H + HO}NO = \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5O.CO \end{matrix}\!\!>\underset{\diagdown\;\diagup \atop O}{N=N} + H_2O.$$

Diese Formulierung hat vor den früher von mir in Betracht gezogenen[1]) den Vorzug, dass die Einwirkung der salpetrigen Säure auf das Urethan und die Entstehung eines diazoartigen Körpers ohne eine Umlagerung erklärt werden kann.

Das Refraktionsinkrement der diazoartigen Bindung lässt sich im vorliegenden Falle um so weniger genau feststellen, als wir über das Refraktionsäquivalent des fünfwertig auftretenden Stickstoffatoms noch

[1]) J. W. Brühl, Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 818 (1897).

kein hinreichend genaues Zahlenmaterial besitzen[1]). Aber man kann wenigstens eine einigermassen orientierende Schätzung anstellen, indem man die oben ermittelten optischen Werte des Komplexes N_2O im sogen. Nitrosoäthylurethan vergleicht mit der Refraktionssumme der Stickstoffatome des Hydrazins und des Sauerstoffatoms des Hydroxylamins:

	r_α	r_{Na}
$N-N$ im Hydrazin	4·40	4·66
$-O-$ im Hydroxylamin	1·54	1·57
$N-N$ mit O verbrückt	5·94	6·23
$N=N$ mit O verbrückt im Nitrosoäthylurethan	9·28	9·35
Differenz Δ^N	3·34	3·12

Es ergiebt sich also in der That ein sehr bedeutendes Refraktionsinkrement für die Gruppe N_2O im sogen. Nitrosoäthylurethan, welches von der Grössenordnung der vorher auf ähnliche Weise abgeschätzten Diazoinkremente ist.

Die obige Formulierung der sogen. Nitrosoalkylurethane würde auch in sehr einfacher Weise den Vorgang bei der Einwirkung von Alkalien auf jene Körper erklären können. So würde die interessante Synthese des Diazomethans[2]) in folgender Weise zu interpretieren sein:

$$\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5O.CO\end{matrix}\!\!>\!\underset{\diagdown O \diagup}{N=N} + 2NaOH = Na_2CO_3 + C_2H_5.OH + \begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\!\!>\!\underset{\diagdown O \diagup}{N=N}$$

$$\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\!\!>\!\underset{\diagdown O \diagup}{N=N} = H_2O + CH_2\!\!<\!\begin{matrix}N\\ \| \\N\end{matrix}.$$

Wenn die Diazonatur der aliphatischen sogen. Nitrosacylamine (Nitrosourethane) durch das optische Verhalten wahrscheinlich wird, und auch die chemischen Eigenschaften, namentlich die leichte Verseifbarkeit zu Diazoparaffinen, damit übereinstimmen, so ist bei den aroma-

[1]) R. Bachs Untersuchungen gelöster Ammoniumverbindungen (diese Zeitschrift **9**, 257. 1892) ergeben indessen mit Bestimmtheit, dass dem fünfwertigen Stickstoffatom grössere Refraktionsäquivalente zukommen, als dem dreiwertigen. Zwischen Salmiak- und Ammoniaklösungen fand er zum Beispiel eine Differenz für die Atomrefraktion des Stickstoffs von 1·3 in Bezug auf Natriumlicht und die alte Refraktionskonstante $\frac{n-1}{d}$. Für die neue Konstante würde der Unterschied etwa 0·8 ausmachen. Um das Verhältnis der Refraktionswerte fünf- und dreiwertigen Stickstoffs genauer festzustellen, reicht das Beobachtungsmaterial Bachs nicht hin.

[2]) R. v. Pechmann, Ber. d. d. chem. Ges. **27**, 1888 (1894); **28**, 855. 1624 (1895).

tischen Nitrosacylaminen derselbe Zusammenhang anzunehmen. Denn da der Übergang von der Nitrosaminform in die Diazoform schon durch die schwach negative Carbäthoxylgruppe bewirkt wird, so ist es nahe liegend, dass die Gegenwart mehrerer und stärker säuernden Radikale diese Umwandlung noch erleichtern dürfte. Nun ist in der That das chemische Verhalten der aromatischen Nitrosacylamine demjenigen der Diazokörper nahe verwandt[1]), was insbesondere von Bamberger[2]) für das Nitrosoacetanilid und andere nitrosierte Säureanilide nachgewiesen worden ist. Man wird daher diese Körper und die Verseifung derselben zu normalem Diazobenzol in der nämlichen Weise wie oben formulieren können, und zwar:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3.CO \end{matrix} > \underset{\diagdown O \diagup}{N = N} + NaOH = CH_3.CO.ONa + \begin{matrix} C_6H_5 \\ H \end{matrix} > \underset{\diagdown O \diagup}{N = N}$$

sogen. Nitrosoacetanilid — norm. Diazobenzol

Die Umwandlung des Diazobenzols in Isodiazobenzol durch Alkali bei höherer Temperatur würde dann auf einer Bildung des Salzes der Hydroxylform beruhen können.

X. Konstitution des Stickoxyduls, des molekularen Stickstoffs und Sauerstoffs.

Auf Grund der vorstehenden Untersuchungen lassen sich auch die gebräuchlichen Strukturformeln einiger der einfachsten anorganischen Körper einer Prüfung unterziehen. Es wurde bereits erwähnt, dass das Stickoxydgas, NO, ein geringeres Refraktionsvermögen besitzt, als die durch Vereinigung mit Amin- oder Alkoholresten gesättigte Gruppe NO in den Nitrosaminen $R_2N{-}NO$ und den Alkylnitriten $RO{-}NO$. Diese Erscheinung lässt sich zurückführen auf die Gegenwart freier Affinität im Stickoxydgas und findet in dem üblichen Strukturbild $-N{=}O$ einen bezeichnenden, zweckentsprechenden Ausdruck. Es drängt sich nun als nächste die Frage nach der chemischen Konstitution des Stickoxyduls auf.

Diese Frage scheint freilich den chemischen Lehrbüchern zufolge längst entschieden, denn überall findet man die Strukturformel

$$\underset{\diagdown O \diagup}{N = N}$$

---

[1]) R. v. Pechmann, Ber. d. d. chem. Ges. **25**, 3505 (1892); **27**, 651. 703 (1894); E. Bamberger, a. a. O. **27**, 916. 3420; **28**, 530 (1895).

[2]) a. a. O. **30**, 366 (1897).

angegeben. Aber ebenso übereinstimmend fehlt die Begründung dieser diazoartigen Formulierung. In der That existiert kein einziger experimenteller Beleg für solche Auffassung; das Stickoxydul besitzt durchaus nicht die Eigenschaften der Diazoverbindungen, und die obige Formel ist nichts weiter, als eine aus der Strukturlehre konstruierte Schablone. Man könnte mit gleichem Recht die Formel $N \equiv N = O$ oder irgend ein anderes Schema aufstellen.

Dass die untersalpetrige Säure, $H_2O_2N_2$, und das damit isomere Nitramid, wie bekannt, leicht in Wasser und Stickoxydul zerfallen, ergiebt noch keineswegs, dass letzteres ein Anhydrid von gleichem Strukturtypus wie die Muttersubstanzen sein müsste, gebildet etwa nach dem Schema: $HO-N=N-OH = H_2O + \underset{\diagdown O \diagup}{N=\!=N}$.

Denn die Wasserabspaltung könnte auch in anderer Weise erfolgen, und isomere Körper von ganz verschiedener Struktur könnten das nämliche, von ihnen allen in Bezug auf die Konstitution grundsätzlich abweichende Anhydrid liefern, z. B.:

$$HO-N=N-OH = H_2O + N \equiv N = O$$

$$H_2N-N\begin{matrix}\diagup O \diagdown \\ \diagdown O \diagup\end{matrix} = H_2O + N \equiv N = O$$

$$\underset{\diagdown O \diagup}{HN\text{——}N}-OH = H_2O + N \equiv N = O$$

$$HN=N\begin{matrix}\diagup O \\ \diagdown OH\end{matrix} = H_2O + N \equiv N = O$$

$$H_2N-\underset{\underset{O}{\|}}{N}=O = H_2O + N \equiv N = O$$

$$H_2\overset{\diagup O \diagdown}{\underset{\diagdown O \diagup}{N\text{——}N}} = H_2O + N \equiv N = O$$

etc. etc.

In der That zeigt das Stickoxydul gänzlich andere Eigenschaften als die untersalpetrige Säure oder als das Nitramid. Auch kann eine wässerige Lösung von Stickoxydul durch Alkalien nicht in untersalpetrigsaure Salze verwandelt werden, was bei einem einfachen Säureanhydrid zu erwarten wäre.

Die Formel $\underset{\diagdown O \diagup}{N=\!=N}$ erweckt ferner den Anschein, als wenn die

Stickstoffatome, in sogenannter doppelter Bindung begriffen, der allgemeinen Erfahrung gemäss lockerer miteinander verbunden wären als mit dem Sauerstoff, während thatsächlich gerade das Gegenteil zutrifft, indem der Sauerstoff des Stickoxyduls sehr lose, die Stickstoffatome untereinander aber sehr fest gebunden sind.

Wir wollen nun untersuchen, zu welchen Ergebnissen das optische Verhalten des Stickoxyduls führt.

Als Mittel aus allen Beobachtungen für weisses und Natriumlicht ist die Molekularrefraktion des gasförmigen Körpers[1])

$$N_2O \qquad \mathfrak{M} = 7{\cdot}58$$

gefunden worden.

Wir sind nun auch in diesem Falle nicht im stande, den optischen Wert des Stickstoffpaares mit voller Genauigkeit abzuleiten, insofern das Äquivalent, welches hier für den Sauerstoff eingesetzt werden muss, nicht genau bekannt ist. Da indessen, wie schon erwähnt, der spektrische Wert des einfach verketteten Sauerstoffs im Hydroxylamin, im Wasser, in den organischen Hydroxylverbindungen und auch in den Äthern, Estern und Alkylenoxyden annähernd der gleiche ist, so werden wir auch für den Stickoxydulsauerstoff das nämliche annehmen können und das Äquivalent des Hydroxylaminsauerstoffs[2]) als Näherungswert setzen dürfen, also für gelbes Licht $\mathfrak{r}_{Na} = 1{\cdot}57$. Subtrahiert man dieses Sauerstoffäquivalent von der Molekularrefraktion 7·58 des Stickoxyduls, so ergiebt sich

$$\text{für } N_2 \qquad \mathfrak{r} = 7{\cdot}58 - 1{\cdot}57 = 6{\cdot}01.$$

Diese Zahl ist beträchtlich grösser als das Refraktionsäquivalent zweier Stickstoffatome in hydrazinischer Bindung. Vergleicht man das anorganische Stickoxydul mit dem anorganischen Hydrazin (Diamid), in welchem der spektrische Wert $\mathfrak{r}_{Na}$ für $N—N$ zu $2 \times 2{\cdot}33 = 4{\cdot}66$ beobachtet wurde, so ergäbe sich für das Stickstoffatompaar des Stickoxyduls das Inkrement

$$6{\cdot}01 - 4{\cdot}66 = 1{\cdot}35.$$

Wir finden so allerdings bei dem Stickoxydul, wie bei den Diazoverbindungen, ein erhöhtes Brechungsvermögen des Stickstoffatompaares. Indessen darf doch nicht ausser Acht gelassen werden, dass im Falle des Stickoxyduls das gefundene Inkrement hinter dem bei Diazoessigester und Diazobenzolimid abgeleiteten, im Mittel $\mathfrak{r}_{Na} = 3{\cdot}13$, weit zurückbleibt. Dieser sehr grosse Unterschied ist mit einer gleichartigen Bindungsweise $N=N$ der Stickstoffatome schwer vereinbar. Hierzu

[1]) J. W. Brühl, diese Zeitschr. 7, 25 (1891).
[2]) J. W. Brühl, Ber. d. d. chem. Ges. 26, 2518 (1893).

kommt noch, dass die Molekularrefraktion des Stickoxyduls, 7·58, das mittlere Refraktionsäquivalent der Gruppe $N-N=O$ der Dialkylnitrosamine, $r_{Na} = 8·06$, noch nicht einmal erreicht, während die mehrfache Bindung zwischen Stickstoffatomen das Brechungsvermögen weit stärker erhöht, als die mehrfache Bindung zwischen Stickstoff und Sauerstoff, wie ein Vergleich der Diazokörper mit dem Stickoxyd, den Nitrosaminen und den Nitriten ergiebt[1]). Die Strukturformel $N\equiv N$ über O (Ring) für das Stickoxydul würde daher eine Molekularrefraktion erwarten lassen, welche bedeutend grösser sein sollte als das optische Äquivalent der Gruppe N_2O in den Dialkylnitrosaminen $RRN-N=O$ und nicht kleiner, wie es thatsächlich der Fall ist.

Alle zahlenmässigen Beziehungen sprechen daher zu Ungunsten des gebräuchlichen Konstitutionsschemas des Stickoxyduls. Sie würden noch eher mit der Formulierung $>N-N=O$ zu vereinbaren sein, in welchem Falle das beobachtete mässige Refraktionsinkrement des Körpers der doppelten Sauerstoffstickstoffbindung zugeschrieben werden könnte. Indessen darf die Formel $>N-N=O$ aus anderen, optischen und chemischen Gründen nicht als befriedigender Ausdruck der Eigenschaften des Stickoxyduls bezeichnet werden, wie sich schon zur Genüge aus dem Vergleiche des indifferenten chemischen Charakters dieses Körpers mit dem lebhaften Verbindungsbestreben des notorisch ungesättigten Stickoxyds und Stickstoffdioxyds ergiebt[2]).

Noch viel weniger kann die Konstition $N\equiv N=O$, welche eine noch grössere Molekularrefraktion als ein Gebilde von der Form $N\equiv N$ über O (Ring) erwarten liesse, in Betracht kommen, und so ist denn überhaupt keine Strukturformel aufzufinden, welche den physikalischen und chemischen Eigenschaften des Stickoxyduls genügen würde und das Verhalten desselben durch eine Darstellung des Atomzusammenhanges auszudrücken vermöchte. Die Strukturlehre versagt also hier, was besonders ins Gewicht fällt, gerade in einem der einfachsten Fälle.

Ein anderes, noch auffallenderes Beispiel dieser Art bietet der molekulare Stickstoff.

Nach den vorzüglich übereinstimmenden Messungen von **Biot** und **Arago**, **Dulong**, **Mascart** und **Lorenz** für weisses und für Natrium-

---

[1]) Vergl. hierzu auch Seite 636—637.

[2]) Es wäre müssig, eine fiktive Absättigung der freien Valenzen im Sinne der Schablone $<N-N=O$ zu diskutieren.

licht ist die Molekularrefraktion des Stickstoffgases [1])

$$\mathfrak{M}_{Na} = 4{\cdot}42, \text{ also die Atomrefraktion } \mathfrak{r}_{Na} = 2{\cdot}21.$$

Diese Zahl ist nicht nur nicht grösser, sondern sogar noch etwas kleiner als die Atomrefraktion des Stickstoffs im Hydrazin, $\mathfrak{r}_{Na} = 2{\cdot}33$.

Wir wissen aber, dass in allen Fällen die sogenannten mehrfach verketteten Atome eine viel grössere Atomrefraktion aufweisen, als die einfach gebundenen, und diese Erfahrung fanden wir auch bei dem Diazostickstoff bestätigt. Eine mehrfache Bindung der Atome im molekularen Stickstoff ist somit nach seinen optischen Eigenschaften ganz ausgeschlossen.

Wir wissen nun ferner, dass der Zusammenhalt der Atome in allen den Fällen, welche wir durch eine sogenannte mehrfache Bindung bezeichnen, kein festerer, sondern im Gegenteil ein gelockerter ist, und dies trifft auch bei den Stickstoffatomen der Diazogruppe zu. Dass dagegen die Bindungsweise der Atome des molekularen Stickstoffs von dem Charakter der sogenannten mehrfachen Verkettung absolut gar nichts an sich hat, geht nicht nur aus dem optischen Verhalten, sondern auch daraus hervor, dass sie eine ausserordentlich feste ist und sich weder durch physikalische Hilfsmittel (Temperaturerhöhung, elektrische Entladung etc.), noch durch einfache und bei gelinder Temperatur erfolgende chemische Einwirkung lockern lässt. Wenn wir also mit der mehrfachen Strichelung überhaupt etwas Thatsächliches ausdrücken wollen, so ist es klar, dass die aus der Strukturlehre abgeleitete Konstitutionsformel:

$$N{=}N \quad \text{oder} \quad N{\equiv}N$$

des molekularen Stickstoffs nicht nur mit den optischen, sondern mit den gesamten physikalischen und chemischen Erfahrungen in grellem Widerspruch steht.

Es sei daran erinnert, dass beim Kohlenstoff ganz die nämlichen Verhältnisse vorliegen. Auch hier bewirken die gelockerten, sogenannten doppelten und dreifachen Verkettungen sehr bedeutendes Anwachsen der spektrischen Konstanten, während das sehr fest gebundene Atom des freien Kohlenstoffs, in Form des Diamanten, ungefähr dieselben optischen Werte aufweist wie in den Paraffinen, entsprechend der annähernden optischen Gleichheit des molekularen und des Hydrazinstickstoffs. Es wäre also ebenso sinnlos und auch mit den chemischen Eigenschaften nicht minder unvereinbar, dem freien Kohlenstoff die Konstitution:

$$C{\equiv}C,$$

wie dem molekularen Stickstoff die Strukturformeln $N{=}N$ oder $N{\equiv}N$ zuschreiben zu wollen.

[1]) J. W. Brühl, diese Zeitschr. 7, 25 (1891).

Nicht minder bedeutungslos und zweckwidrig wäre aber die Strukturformel:

$$N—N,$$

welche die Stickstoffmolekel als einen ungesättigten, vier oder gar acht freie Valenzen enthaltenden Körper:

$$>N-N< \quad \text{oder} \quad >\overset{|}{\underset{|}{N}}-\overset{|}{\underset{|}{N}}<$$

erscheinen liesse, während doch die gesamten chemischen und physikalischen Eigenschaften alles eher als das ergeben[1]). Mit einem Worte: *Der molekulare Stickstoff hat überhaupt keine Strukturformel.*

Selbstverständlich können hier auch die Betrachtungen der aus der Strukturlehre erwachsenen Stereochemie nicht helfen und in keiner Weise die sehr lockere Bindung der Stickstoffatome in den Diazogruppen und die umgekehrt sehr feste im freien Elemente erläutern. Es ist offenbar die Grundlage dieser Doktrinen, die landläufige Valenzhypothese, mit ihren durch Striche oder Punkte schematisch zugemessenen Affinitätsportionen, eine nicht mehr haltbare Vorstellung.

Dass die Natur in ihrer Mannigfaltigkeit sich nicht in die Schablone der Strukturlehre einzwängen lässt, zeigt andererseits der Sauerstoff, dessen Verhalten sich von demjenigen des Stickstoffs und Kohlenstoffs grundsätzlich unterscheidet. Der freie Sauerstoff übt eine *grössere* optische Wirkung aus, als der Sauerstoff des Wassers und sogar eine grössere als derjenige des Wasserstoffhyperoxyds[2]). Und mit den optischen gehen auch in diesem Falle die übrigen physikalischen und chemischen Eigenschaften Hand in Hand. In der That ist ja der freie Sauerstoff eine durch physikalische Hilfsmittel (elektrische Entladungen — Ozon) und ebenso durch chemische Einwirkungen leicht dissociierbare Substanz. *Schönbein* betrachtete das Sauerstoffgas sogar als aus isolierten Atomen bestehend, welche positiv oder negativ polarisiert und dadurch aktiviert werden können. Mehr oder weniger ähnliche Anschauungen über Aktivierung und Dissociation des Sauerstoffs hat noch eine ganze Reihe angesehener Forscher ausgesprochen[3]).

---

[1]) Auf die Ausflucht gegenseitiger Absättigung der freien Valenzen jedes einzelnen Stickstoffatoms:

$$<N-N> \quad \text{oder} \quad \overset{\wedge}{\underset{\vee}{N}}-\overset{\wedge}{\underset{\vee}{N}}$$

braucht man auch hier nicht näher einzugehen.

[2]) J. W. *Brühl*, Ber. d. d. chem. Ges. **28**, 2847 (1895); **30**, 162 (1897).

[3]) Siehe die Litteratur bei *Jorissen*, diese Zeitschr. **22**, 50—53 (1897).

Clausius[1]) und neuerdings van't Hoff[2]) nehmen wenigstens eine partielle Dissociation des Sauerstoffgases in isolierte Atome (oder Ionen) an. Wenn auch seither die Aktivierung des Sauerstoffs durch andere Annahmen zu erklären versucht worden ist[3]), so bleibt doch, wie immer man den Vorgang interpretieren will, als unumstösslich die Thatsache bestehen, dass der freie Sauerstoff im Gegensatz zum freien Stickstoff sehr leicht in den verbindungsfähigen — „aktiven" — Zustand gebracht, oder, in der Sprache der atomistischen Hypothese: schliesslich in die Atome gespalten werden kann. Wenn wir das gesamte physikalische und chemische, insbesondere aber auch das optische Verhalten des Sauerstoffgases mit demjenigen des Stickstoffgases vergleichen, so springt es in die Augen, dass wir die Beziehungen beider Körper und ihren molekularen Zusammenhalt — ihre Konstitution — nicht durch analoge Formeln der Strukturchemie ausdrücken können. Wollen wir den labileren Zustand überhaupt bildlich, durch die konventionelle mehrfache Strichelung, darstellen, so giebt uns für die physikalischen und chemischen Erfahrungen, aus welchen wir auf eine verhältnismässig gelockerte Bindungsweise der Atome in der Sauerstoffmolekel schliessen, das Symbol:

$$O \equiv O,$$

wie ich dies bereits bei anderer Gegenheit angeführt habe[4]), einen brauchbaren, wenn auch nur grob sinnlichen Ausdruck. Bei dem molekularen Stickstoff dagegen sinken derartige Formeln, da sie mit den Thatsachen in keinerlei Zusammenhang stehen, zu leeren Schablonen herab[5]).

---

[1]) Pogg. Ann. **103**, 646 (1858); **121**, 256 (1864).

[2]) Diese Zeitschr. **16**, 411 (1895); vergl. auch Ewan, a. a. O. 342.

[3]) Engler und Wild, Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 1669; Bach, Compt. rend. **124**, 951; Nef, Lieb. Ann. **298**, 294 (1897).

[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **28**, 2847 (1895); **30**, 162 (1897).

[5]) Herr Nef stellt allerdings in seiner oben citierten Abhandlung, Seite 299, die Behauptung auf: „Zweifellos sind die beiden im Sauerstoffmolekül vorhandenen Atome mit kolossaler Energie zusammengebunden, und eine direkte Dissociation derselben ist bis jetzt nicht nachgewiesen worden." (Und die Ozonbildung, und die zahlreichen Oxydationen mittels trocknem Sauerstoff?)

Nef behauptet auch, Seite 290 und 327: der von mir (Ber. d. d. chem. Ges. **28**, 2856. 1895) aus ätherischer Wasserstoffhyperoxydlösung isolierte explosive Körper von unbekannter Zusammensetzung sei Diacetylhyperoxyd gewesen. Einen experimentellen Nachweis hat er unterlassen. Nun siedet aber, nach seinen eigenen Angaben, Seite 287, das Diacetylhyperoxyd bei 63° unter 21 mm und kondensiert sich sofort zu Krystallen vom Schmelzpunkt 30°. Es besitzt einen sehr scharfen, stechenden, von Ozon nicht zu unterscheidenden Geruch. Der von mir beschriebene Körper ist dagegen flüssig, im Vakuum unter ungefähr dem nämlichen Drucke selbst bei 100° nicht destillierbar und absolut geruchlos.

XI. Konstitution der Nitramine und Nitramide.

Wie bereits im IV. Abschnitte erwähnt wurde, hat die rein chemische Untersuchung bisher zu keinem entscheidenden Ergebnisse in Bezug auf die Struktur der hier zu behandelnden Verbindungen geführt. Es ist unbekannt, ob und welche Gattungen derselben die echte Nitrogruppe enthalten, wie im speziellen diese selbst konstituiert und mit dem zweiten Stickstoffatom zu dem Komplex N_2O_2 zusammengetreten ist, und endlich, ob den primären und sekundären Nitraminen, resp. Nitramiden (Nitrourethanen) die nämliche oder eine verschiedene Struktur zukommt.

Das gleiche spektrische Verhalten aller bisher daraufhin geprüften Körper hatte uns nun zunächst gelehrt, dass in den primären und in den sekundären Nitraminen und in den Alkylnitrourethanen der Komplex N_2O_2 entweder identisch ist, oder dass er, falls überhaupt eine Verschiedenheit bestehen sollte, nur stellungsisomer oder aber stereomer, jedoch keinesfalls sättigungsisomer sein könnte. Es wäre dies die erste gesicherte Etappe auf dem Wege der Erforschung dieses rätselreichen Gebietes. Die Annahme von Verschiedenheiten innerhalb der drei Klassen der genannten Körper etwa im Sinne der Formeln:

$$RN{=}N{\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow OH\end{smallmatrix}} \quad \text{und} \quad R_2N{-}N{\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow O\end{smallmatrix}}$$

oder:

$$\underbrace{RN{-}N{-}OH}_{O} \quad \text{und} \quad \underbrace{R_2N{=}N{=}O}_{O}$$

Primäre Nitramine — Sekundäre Nitramine und Nitrourethane

Es hätten noch manche andere Behauptungen Nefs einer Nachprüfung bedurft, so z. B.

Seite 246: „Ammoniumchlorid in wässeriger Lösung zersetzt sich fortwährend in Ammoniak und Salzsäure.“ (Bekanntlich sprechen alle Thatsachen gegen eine derartige Hydrolyse.)

Seite 332. Die Phosphorescenzerscheinungen, welche gewisse Oxydationsvorgänge begleiten, rühren von stillen elektrischen Entladungen der Atome her. „Es werden hierbei scheinbar auch Röntgensche und Kathoden-Strahlen abgegeben.“

Seite 345. Der bisher als Dijodacetylen, $CJ{\equiv}CJ$, bekannte Körper ist Dijodacetyliden, $CJ_2{=}C{=}$, — weil er übel riecht und giftig ist, wie das Phenylisocyanid, $C_6H_5N{=}C{=}$ (??). (Denn Synthese und Umsetzungen sind mindestens ebensogut mit der bisherigen Auffassung vereinbar.)

Die vorstehende Blütenlese, welche leicht sehr vermehrt werden könnte, wird genügen, um zu zeigen, dass man die Auslassungen Nefs über die Natur der Sauerstoffmolekel und über die wunderbaren Eigenschaften des zweiwertigen Kohlenstoffatoms — dieses chemischen Mädchens für alles — nicht ganz so ernst zu nehmen braucht, als sie vielleicht gemeint sind.

oder im Sinne anderer auf Sättigungsisomerie beruhender Schemata, wäre also mit den Thatsachen unvereinbar.

Es lässt sich nun ein Schritt weiter thun und zunächst zeigen, dass alle Strukturformeln mit fünfwertigem Stickstoff und doppelter Bindung desselben mit Sauerstoff hier unstatthaft sind. Zu diesem Zwecke braucht man nur die spektrischen Äquivalente der Gruppe N_2O_2 der Nitramine zu vergleichen mit den entsprechenden Werten des Komplexes N_2O in den Nitrosaminen:

	$\mathfrak{r}_\alpha$	$\mathfrak{r}_{Na}$	$\mathfrak{r}_\gamma - \mathfrak{r}_\alpha$
Mittelwerte in Nitraminen und Nitrourethanen für N_2O_2	9·81	9·93	0·62
Mittelwerte in Nitrosaminen für N_2O	7·93	8·06	0·59
Differenz für O	1·88	1·87	0·03

Die Differenzen, welche sich hier ergeben, unterscheiden sich nur wenig von den spektrischen Äquivalenten des Sauerstoffs im Hydroxylamin, im Wasser, in den organischen Hydroxylverbindungen und in der äther-oder esterartigen Bindung:

Sauerstoff	im Hydroxylamin	1·54	1·57	0·02
	im Wasser	1·48	1·61	0·02
	in organischen Hydroxylverbindungen	1·51	1·52	0·02
	in Äthern und Estern	1·66	1·68	0·01

Wäre nun die Gruppe N_2O_2 in den Nitraminen oder Nitrourethanen etwa als $>N-N\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow O\end{matrix}$ oder $>\underset{\underset{O}{\|}}{N}-N=O$ konstituiert, so sollten sich — unter der Voraussetzung, dass dem Komplex N_2O in den Nitrosaminen die Struktur $>N-N=O$ zukommt — augenscheinlich Differenzen ergeben, die beträchtlich grösser sind, als die Werte des einfach verketteten Sauerstoffatoms $-O-$. Denn in den erstgenannten Gruppen wäre ein sogen. doppelt gebundenes Sauerstoffatom mehr vorhanden, ausserdem aber auch noch das eine Stickstoffatom in pentavalenter Funktion[1]). Jeder dieser Umstände würde erfahrungsgemäss die spektrischen Konstanten dieser Gruppen, z. B. $N-N\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow O\end{matrix}$, erhöhen, und somit beide zusammen wirkend auch die optische Differenz zwischen dieser und der Gruppe $N-N=O$ erheblich vergrössern.

In derselben Richtung, aber in noch verstärktem Masse, müsste jegliche mehrfache Bindung zwischen den *Stickstoff*atomen des Kom-

[1]) Dass der Übergang von dreiwertigem Stickstoff in fünfwertigen das spektrische Vermögen erhöht, folgt aus **Bachs** schon citierten Untersuchungen verschiedener Ammoniakverbindungen; vergl. auch J. W. **Brühl**, Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 165 (1897).

plexes N_2O_2 einwirken, da einer solchen Verkettung, wie wir nachweisen konnten, stets ein auffallendes spektrisches Inkrement entspricht. Diazoartige Bindungen dürfen also in den untersuchten Nitraminen und Nitrourethanen erst recht nicht angenommen werden.

Es bleiben nun vorerst noch zwei Arten von Schematen für diese Körper diskutabel, nämlich mit dreiwertigem Stickstoff und ausschliesslich einfachen Bindungen und ferner mit ebenfalls dreiwertigem Stickstoff, aber gemischt einfacher und doppelter Bindung des Sauerstoffs. Für die primären Nitramine wären vorzugsweise in Betracht zu ziehen die Formeln:

$$\begin{matrix} R \\ H \end{matrix}\!\!>N-N<\!\!\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\!\!> \quad \text{oder} \quad R-N\underset{\diagdown O \diagup}{\overline{\qquad}}N-OH$$

$$\text{I}^a \qquad\qquad\qquad \text{I}^b$$

und:

$$\begin{matrix} R-N-N=O \\ \,|\quad\;\; \\ OH\quad\;\; \end{matrix} \quad \text{oder} \quad \begin{matrix} R \\ H \end{matrix}\!\!>N-O-N=O$$

$$\text{II}^a \qquad\qquad\qquad \text{II}^b$$

Für die sekundären Nitramine und Nitrourethane, in welchen im Hinblick auf Synthese und Umsetzungen sicher beide organischen Radikale mit ein und demselben Stickstoffatom vereinigt sind, würden die beiden Schemata:

$$\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>N-N<\!\!\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\!\!> \quad \text{und} \quad \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>N-O-N=O$$

$$\text{I} \qquad\qquad\qquad \text{II}$$

in Frage kommen.

Nun ergeben aber die vorher gefundenen Differenzen zwischen den Konstanten der Komplexe N_2O_2 der Nitramine und N_2O der Nitrosamine, dass keine der hier mit I bezeichneten Strukturformeln, in welchen ausschliesslich einfache Bindungen vorkommen, der Erfahrung entspricht. Denn z. B. die Differenz der Äquivalente:

$$N-N<\!\!\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\!\!> \quad \text{minus} \quad N-N=O$$

würde Zahlenwerte erwarten lassen, welche *kleiner* sein sollten als die optischen Konstanten des einfach verketteten Sauerstoffatoms, während dies, wie wir sahen, thatsächlich durchaus nicht der Fall ist.

Es bleiben somit als die wahrscheinlicheren die unter II verzeichneten Strukturformeln für die Nitramine und Nirourethane übrig —

wohlgemerkt, alles unter der Voraussetzung, dass den Nitrosaminen die Konstitution $R_2N-N=O$ zukommt.

Für die primären Nitramine würden also die Formeln:

$$R-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{N}}-N=O \quad \text{und} \quad \left.\begin{matrix}R\\H\end{matrix}\right>N-O-N=O$$

in Betracht zu ziehen sein.

Die erstere wird nun aber den Isonitraminen zugeschrieben. Ob dies thatsächlich gerechtfertigt ist oder nicht, bleibt noch zu entscheiden und soll im vorliegenden nicht diskutiert werden. Dass aber eine derartige Struktur den hier in Frage stehenden Nitraminen nicht zukommt, lässt sich mit grosser Wahrscheinlichkeit durch chemische, wie durch physikalische Argumente begründen.

Es ist bekannt, dass aliphatische primäre Nitrosamine in der Regel nicht existenzfähig zu sein scheinen[1]). Bei den Versuchen, sie darzustellen, findet eine diazoartige Umsetzung mit darauffolgendem Zerfall statt, etwa in folgendem Vorgang:

$$RNH-N=O \rightarrow RN=N-OH \rightarrow N_2 + R-OH.$$

Da negative Gruppen tautomere Umwandlungen zu begünstigen pflegen, so wäre, falls der Analogieschluss zulässig ist, eigentlich zu erwarten, dass hydroxylierte Nitrosamine sich um so leichter zu diazoartigen Verbindungen umsetzen würden. Dies könnte in verschiedener Weise von statten gehen, zum Beispiel:

$$R-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{N}}-N=O \nearrow R-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{N}}\overset{\displaystyle O}{\overset{\diagup\;\diagdown}{=\!=\!=}}N$$

$$R-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{N}}-N=O \longrightarrow R-\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{N}}=N-OH$$

$$R-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{N}}-N=O \searrow R-N=N\left<\begin{matrix}O\\OH\end{matrix}\right.$$

Es wäre nun von vornherein nicht ausgeschlossen, dass solche Diazoniumverbindungen mit fünfwertigem Stickstoff beständiger sein könnten als gewöhnliche Diazoverbindungen $RN=N-OH$ mit dreiwertigem Stickstoff, und dass also die primären Nitramine, als Nitrosohydroxylamine,

---

[1]) Ob dem Nitrosourethan von Joh. Thiele die Form $C_2H_5O.CO.NH-NO$ und nicht eine diazoartige Umwandlungsform, etwa $\left.\begin{matrix}C_2H_5O.CO\\H\end{matrix}\right>\underset{\diagdown O \diagup}{N=N}$ zukommt, ist noch ungewiss.

sich in statu nascendi in derartige stabile Diazoniumverbindungen umwandeln. Allein einer dahingehenden Annahme steht das optische Verhalten der Nitramine durchaus entgegen, aus welchem sich, wie vorher nachgewiesen wurde, bestimmt ergiebt, dass dem Komplex N_2O_2 in diesen Körpern keinerlei diazoartige Struktur mit mehrfachen Bindungen zwischen den Stickstoffatomen zugeschrieben werden darf.

Es könnten nun freilich die Nitrosohydroxylamine bei der Tautomerisation in eine andere, pseudodiazoartige Form umgewandelt werden, nämlich:

$$R-\underset{\underset{OH}{|}}{N}-N=O \rightarrow R-\underbrace{N\text{———}N}_{O}-OH.$$

Die letztere ist aber ebenfalls schon durch den optischen Vergleich der Nitramingruppe N_2O_2 mit der Nitrosamingruppe N_2O beseitigt, wie vorher erörtert wurde. Ausserdem stehen dieser pseudodiazoartigen Umwandlungsform noch andere Schwierigkeiten entgegen, welche sich in demselben Masse auch gegen die tautomere Nitrosoform erheben, so dass es nicht überflüssig sein wird, dieser Schwierigkeiten hier ebenfalls zu gedenken.

Wenn nämlich ein primäres Nitramin $RHN(NO_2)$ sich bei der Synthese in ein Nitrosohydroxylamin oder in ein Pseudodiazoxyd umwandelt, so müsste es durch Alkylierung mittels des Radikals R' — falls nicht wieder eine neue Umlagerung vorausgesetzt wird — das folgende liefern:

$$\begin{array}{ccccc}
RHN(NO_2) & \rightarrow & R-\underset{\underset{OH}{|}}{N}-N=O & \rightarrow & R-\underbrace{N\text{———}N}_{O}-OH \\
 & \downarrow & & & \downarrow \\
 & & R-\underset{\underset{OR'}{|}}{N}-N=O & & R-\underbrace{N\text{———}N}_{O}-OR' \\
 & & \text{I} & & \text{I}_a
\end{array}$$

Dagegen würde ein Nitramin $R'HN(NO_2)$ durch Alkylierung mittels R liefern:

$$\begin{array}{ccccc}
R'HN(NO_2) & \rightarrow & R'-\underset{\underset{OH}{|}}{N}-N=O & \rightarrow & R'-\underbrace{N\text{———}N}_{O}-OH \\
 & \downarrow & & & \downarrow \\
 & & R'-\underset{\underset{OR}{|}}{N}-N=O & & R'-\underbrace{N\text{———}N}_{O}-OR \\
 & & \text{II} & & \text{II}^a
\end{array}$$

Man würde also zwei isomere Körper zu erwarten haben, entweder von den Formen I und II oder von den Formen I^a und II^a.

Nun haben aber die Untersuchungen von Franchimont und van Erp gelehrt, dass die Verbindungen, welche man auf diesen zwei Wegen

erhält, nicht isomer, sondern identisch sind [1]). Aus einer alkalischen Lösung von Methylnitramin und norm. Butyljodid bildet sich eine Substanz, welche sich in ihrem gesamten chemischen Verhalten durch nichts von demjenigen Körper unterscheidet, der aus einer alkalischen Lösung von norm. Butylnitramin und Methyljodid entsteht. Die von mir ausgeführte physikalische Prüfung beider Körper hat dieses Ergebnis durchaus bestätigt. Sie haben sich nicht nur in Bezug auf spezifisches und molekulares Brechungs- und Dispersionsvermögen, sondern auch hinsichtlich der Siedepunkte, der Dichte und der Brechungsindices als identisch erwiesen [2]). Das Produkt dieser Reaktionen unterscheidet sich ferner in chemischer Beziehung nicht von den auf ganz anderen Wegen dargestellten sekundären Nitraminen $RR'N(NO_2)$, in welchen die beiden Alkyle zweifellos mit dem nämlichen Stickstoffatom vereinigt sind. Durch Reduktion bildet sich z. B. in beiden Fällen das sekundäre Amin $RR'NH$.

Da nun primäre Nitramine aus sekundären erhalten werden können, z. B.:

$$\begin{matrix} RN(NO_2) \\ | \\ CO.OC_2H_5 + HOH \end{matrix} = RHN(NO_2) + CO_2 + C_2H_5.OH$$

und andererseits nach dem obigen Verfahren wieder sekundäre Nitramine aus primären, so müsste man also annehmen, dass sich zunächst die Gebilde $\genfrac{}{}{0pt}{}{R}{H}\!\!>\!N(NO_2)$ bei der Synthese in $R{-}\underset{OH}{\underset{|}{N}}{-}N{=}O$ oder $R{-}N{-}{-}N{-}OH$ (mit O-Brücke zwischen den beiden N)

umlagern und alsdann diese bei der Alkylierung wieder in die ursprüngliche Typenform $\genfrac{}{}{0pt}{}{R}{R'}\!\!>\!N(NO_2)$ zurückverwandelt werden. Das scheinen aber denn doch wohl zu komplizierte Vorstellungen, als dass sie ohne thatsächliche Beweise glaubhaft zu machen wären.

Nach alledem darf man wohl sagen, dass für die primären Nitramine ebenso die Pseudodiazoxydform, wie auch die Nitrosohydroxylform als wenig wahrscheinlich zu bezeichnen ist.

---

[1]) Recueil trav. chim. Pays-Bas **14**, 29. 236. 317 (1895).

[2]) Diese Zeitschrift **22**, 379. 388. 389. 392. 393 (1897). Bei den dort angegebenen Brechungsindices n ist die verschiedene Beobachtungstemperatur zu berücksichtigen. Dass die Indices für beide Produkte bei gleicher Temperatur praktisch ident sind, folgt schon aus der durch die Differenz $n_\gamma - n_\alpha$ gemessenen Breite des Spektrums, welche gefunden wurde bei

I.	II.
0·0206	0·0202

also bei beiden Präparaten nahezu vollkommen gleich.

Es bleibt nun noch die auf den ersten Blick auch nicht sehr ansprechende Strukturformel:

$$\genfrac{}{}{0pt}{}{R}{H}\!>N-O-N=O$$

für die primären Nitramine übrig.

Zu demselben Strukturtypus, nämlich zu der Konstitution:

$$\genfrac{}{}{0pt}{}{R}{R'}\!>N-O-N=O$$

gelangt man aber schliesslich auch für die sekundären Nitramine und Nitrourethane, da, wie vorher gezeigt worden ist, sowohl die Formel:

$$\genfrac{}{}{0pt}{}{R}{R'}\!>N-N\genfrac{}{}{0pt}{}{<O>}{<O>} \quad \text{als auch} \quad \genfrac{}{}{0pt}{}{R}{R'}\!>N-N\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup O}{\diagdown O},$$

und ebenso alle diazoartigen Schemata, durch den optischen Vergleich der Nitramine und der Nitrosamine ausgeschlossen sind.

So scheint denn zunächst alles zu Gunsten ein und desselben Strukturtypus:

$$\genfrac{}{}{0pt}{}{x}{y}\!>N-O-N=O$$

bei den primären und sekundären Nitraminen und Nitrourethanen zu sprechen, nämlich: erstens der Umstand, dass sämtliche anderen Schemata sich als unbrauchbar ergeben haben, zweitens, die Thatsache, dass dem Komplex N_2O_2 in den drei Klassen sehr annähernd gleiche optische Konstanten zukommen, drittens, dass der Vergleich der Nitramine und Nitrosamine für das diese beiden unterscheidende Sauerstoffatom optische Werte lieferte, welche sich denen eines ätherartig gebundenen Sauerstoffatoms $-O-$ recht nähern, wie dies die Strukturformeln:

$$>N-O-N=O \text{ für die Nitramine}$$
$$>N\text{———}N=O \text{ für die Nitrosamine}$$

verlangen würden.

Trotz all dieser Übereinstimmung der Argumente ergiebt aber eine fortgesetzte Kritik, dass der obige allein noch übrig bleibende Strukturtypus ebenfalls schwerlich annehmbar ist. Denn er genügt weder in chemischer, noch in physikalischer Hinsicht den Anforderungen, welche man an ein das gesamte thatsächliche Verhalten illustrierende Konstitutionsbild stellen muss.

Ich will zunächst einige chemische Einwürfe besprechen. Einer derselben ist bereits früher von anderer, sehr geschätzter Seite erhoben worden.

Behrend und König[1]) erhielten nämlich durch Einwirkung von Natriumnitrit auf salzsaures β-Benzylhydroxylamin eine Verbindung, welche den primären Nitraminen verwandt ist und nach folgender Gleichung gebildet wird:

$$C_6H_5.CH_2NH(OH).HCl + NaNO_2 = NaCl + H_2O + C_6H_5.CH_2.N_2O_2H.$$

Die Autoren diskutieren nur zwei von den mannigfachen, a priori möglich erscheinenden Strukturformeln für diesen Körper, und zwar die Schemata:

$$C_6H_5.CH_2.N\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown N{=}O\end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix}H\diagdown \\ C_6H_5.CH_2\diagup\end{matrix}N{-}O{-}N{=}O.$$

Sie entscheiden sich für keine dieser Formeln, sagen aber, „dass die Eigenschaften des Körpers“, welcher sich in Alkalien unzersetzt und ohne die Nitritgruppe abzuspalten löst, „sehr wenig mit denen von einem Salpetrigsäureester zu erwartenden übereinstimmen“[2]).

Es ist dies jedoch nur ein in der Strukturchemie ja freilich sehr gebräuchlicher und unentbehrlicher Analogieschluss, welcher, wie oft, so auch im gegebenen Falle zutreffen, der aber möglicherweise auch ganz falsch sein könnte[3]). Denn was berechtigt wohl zu dem Schlusse, dass die Gruppe $-O-N{=}O$, welche in den Alkylnitriten mit einem Kohlenstoffatom verbunden ist, in der Vereinigung mit einem Amin- oder Amidrest $\begin{matrix}x\diagdown \\ y\diagup\end{matrix}N-$, also in der Kombination $\begin{matrix}x\diagdown \\ y\diagup\end{matrix}N{-}O{-}N{=}O$, gleiche chemische Haftenergie zeigen und durch Alkalien ebenso leicht abspaltbar sein muss? Lehren doch gerade bei den Nitraminen zahlreiche Erfahrungen, dass die Affinität der Gruppe NO_2 in hohem Grade von der Natur des mit ihr verbundenen oder erst zu vereinigenden Atomkomplexes abhängt.

Durch die eingehenden und höchst wertvollen Untersuchungen von Franchimont und van Erp[4]) ist nachgewiesen worden, dass die verschiedenen sekundären Nitramine sich beim Kochen mit Alkalien sehr

---

[1]) Lieb. Ann. **263**, 219 (1891).

[2]) In einer späteren Abhandlung (a. a. O. **275**, 144. 1893) wird mit Bestimmtheit die Nitrosohydroxylaminformel befürwortet.

[3]) Ich möchte nicht verschweigen, dass Herr Behrend in einer später (1897) mit mir über diesen Gegenstand geführten Korrespondenz anerkennt, „dass die Analogie von $C_6H_5.CH_2.NH{-}O{-}NO$ mit einem Salpetrigester nicht vollständig, und der Analogieschluss nicht absolut bindend ist.“ Da mir indessen auch von anderen Fachgenossen ähnliche Argumentationen entgegengetreten sind, so halte ich es für nützlich, den Mangel ihrer Beweiskraft gerade in diesen verwickelten Problemen durch das nachfolgende festzustellen.

[4]) Rec. trav. chim. Pays-Bas **13**, 328 (1894); **14**, 9. 49. 236. 237. 327 (1895).

abweichend verhalten. So liefert z. B. Dimethylnitramin Methylamin, neben Kaliumnitrit und vermutlich Formaldehyd, Äthylmethylnitramin giebt Äthylamin, neben den beiden anderen Produkten, Benzylmethylnitramin bildet nicht etwa Benzylamin, sondern Methylamin, neben Benzaldehyd und Kaliumnitrit. Was aber das merkwürdigste ist: Diäthylnitramin wird gar nicht angegriffen, Dipropylnitramin auch nicht.

Nun ist es wohl ganz unwahrscheinlich, dass Äthylmethylnitramin und Diäthylnitramin verschiedenen Strukturtypen angehören, wir müssen vielmehr schliessen, dass so nahestehende Radikale wie Methyl und Äthyl die Haftenergie des Komplexes O_2N wesentlich abweichend beeinflussen.

Neuerdings haben Degner und v. Pechmann ähnliche verblüffende Thatsachen beobachtet[1]). Methyl- und Äthylharnstoff geben beim Nitrieren unter den nämlichen Bedingungen stellungsverschiedene Nitroalkylharnstoffe: Methylharnstoff, $H_2N.CO.NH(CH_3)$, liefert das unsymmetrische Nitroprodukt $H_2N.CO.N(CH_3)(O_2N)$, Äthylharnstoff, $H_2N.CO.NH(C_2H_5)$, giebt die symmetrische Verbindung $(O_2N)NH.CO.NH(C_2H_5)$.

Der Salpetersäurerest trifft also beim Eintritt in die nächst homologen Harnstoffe eine ebenso eigenartige Auswahl zwischen Methyl und Äthyl, wie der Schimmelpilz zwischen Rechts- und Linksweinsäure.

Ferner beobachteten die letztgenannten Forscher, dass beim Methylieren mittels Diazomethan das Phenylnitramin einen Sauerstoffäther $(C_6H_5.\underset{OCH_3}{\underset{|}{N}}—N=O?)$ liefert, das Methylnitramin dagegen einen Stickstoffäther, das Dimethylnitramin, $(CH_3)_2N(O_2N)$.

Wie die sekundären, so verhalten sich auch die primären Nitramine gegen Alkalien sehr verschieden. Manche sind, wie van Erp gezeigt hat[2]), ausserordentlich beständig, andere wieder werden zerlegt und liefern dabei teils salpetrige Säure, teils Salpetersäure[3]). Es hängt dies eben von mannigfachen qualitativen und quantitativen Nebenumständen ab und kann hinsichtlich der Konstitution des Komplexes N_2O_2 nichts entscheiden.

Wie bei den eigentlichen primären Nitraminen, so darf also auch bei dem sogenannten Nitrosobenzylhydroxylamin von Behrend und König,

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 646 (1897).

[2]) Rec. trav. chim. Pays-Bas **14**, 8 (1895).

[3]) Joh. Thiele mit seinen Schülern: Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 961 (1896); Lieb. Ann, **206**, 108 (1897).

welches anscheinend der Isonitraminreihe angehört, aus der ohne Abspaltung von Nitrit erfolgenden Lösung in Alkalien absolut nicht geschlossen werden, dass die Gruppierung $N—O—N=O$ nicht vorhanden sein könne, weil sie sich in der nämlichen Weise wie der Komplex $C—O—N=O$ der Salpetrigsäureester verhalten müsste. Wenn schon zwei so nahestehende Radikale wie Methyl und Äthyl die Gruppe NO_2 ganz verschieden beeinflussen, so wäre die abweichende Haftfestigkeit in den Komplexen $C—O—N=O$ der Alkylnitrite und $N—O—N=O$ der Nitramine um so leichter möglich. Bei den primären Nitraminen und Isonitraminen wird übrigens schon die Salzbildung die Alkalibeständigkeit begünstigen. Die Alkylnitrite sind keine Säuren, dem Bestreben zur Salzbildung kann nur durch Spaltung der Molekel Genüge geleistet werden. Die primären Nitramine dagegen sind Säuren, und der Vorgang der Salzbildung könnte daher ohne Zerlegung stattfinden, durch Austausch von Wasserstoff gegen Metall auf direktem Wege, oder nach erfolgter tautomerer Umwandlung, z. B.:

$$\underset{\dot{H}}{CH_3.N}\diagdown_{O}\diagup N=O \rightarrow \underset{\dot{K}}{CH_3.N}\diagdown_{O}\diagup N=O \rightarrow CH_3.N\text{——}N—OK \ (\diagdown_{O}\diagup) \rightarrow$$

$$\rightarrow CH_3.N\!\!=\!\!=\!\!N—OK \ (N\diagdown O) \quad \text{etc. etc.}$$

Aus alledem ergiebt sich aufs neue, wie sehr im allgemeinen, und bei den noch so rätselreichen Nitraminen insbesondere, die auf Synthese und Zerlegung gegründeten Analogieschlüsse unsicher, und wie sie als „Beweise" nur mit Vorsicht zu gebrauchen sind. In der That, stünde dem Strukturschema:

$$\begin{matrix} x \\ y \end{matrix}\!\!>\!N—O—N=O$$

für die Nitramine und Nitramide kein anderes Hindernis entgegen, als das hier erörterte Argument, so würde ich keinen Anstand nehmen, dieses Schema zu befürworten. Allein ein weit gewichtigerer chemischer Einwand, und zwar von allen, die sich überhaupt erheben lassen, der schwerst wiegende, erwächst der Formel in dem Verhalten der Nitramine gegen Reduktionsmittel.

Durch die Untersuchungen von Franchimont und van Erp ist es bekannt, dass die sekundären Nitramine zu asymmetrischen Dialkylhydrazinen reduzierbar sind[1]). Über den Vorgang kann kaum ein Zweifel bestehen, wie z. B. die Synthese des Piperidinhydrazins augenfällig ergiebt:

---

[1]) H. v. Erp, Rec. trav. chim. Pays-Bas 14, 14 (1895), hat die betreffenden Beobachtungen zusammengestellt.

$$(C_5H_{10}):N.CO.OC_2H_5 + HNO_3 = (C_5H_{10}):N(NO_2) + HO.CO.O.C_2H_5$$

Piperidinurethan — Salpetersäure — Piperidinnitramin (Nitropiperidin) — Kohlensäure + Alkohol

$$(C_5H_{10}):N(NO_2) + H_6 = (C_5H_{10}):N.NH_2 + 2H_2O.$$

Piperidinnitramin — Piperidinhydrazin

Neuerdings ist durch andere Forscher nachgewiesen worden, dass auch primäre Nitramine, was früher nicht gelungen war, zu Hydrazinen reduziert werden können, so nach Bamberger[1]) das Phenylnitramin (Diazobenzolsäure), nach Joh. Thiele und seinen Mitarbeitern[2]) das Methyl- und Äthylnitramin, verschiedene Acylnitramide und auch das Nitramid selbst.

Hiernach und auf Grund aller bisherigen chemischen Erfahrungen kann die Annahme, dass in irgend einer Klasse von Nitraminen die Gruppierung: $>N-O-N=O$ enthalten sei, nur als sehr unwahrscheinlich bezeichnet werden. Zwar lässt sich die Unmöglichkeit der Umwandlung dieses Komplexes in die Hydrazingruppe: $>N-NH_2$ nicht gerade behaupten. Bei der grossen Tendenz der Hydrazine zur Ammoniakabspaltung ist aber eine Synthese von $N-N$ aus $N-O-N$ kaum anzunehmen und wäre jedenfalls gänzlich analogielos. Die Bildung von $N-NH_2$ aus N_2O_2 wird so lange als Beweis für das Vorbestehen der Verkettung $N-N$ zu betrachten sein, als die Bildung von $X.NH_2$ aus $X(NO_2)$ — Nitrokohlenwasserstoffe — als Beweis für die Bindung $X-N$ und die Bildung von $X.OH$ aus $X(NO_2)$ — Alkylnitrite — als Beweis für die Verkettung $X-O-N$ angesehen wird. Solange gegenteilige Umsetzungen nicht nachgewiesen sind — und dies ist meines Wissens bisher nicht der Fall —, müssen wir an diesen Grundprinzipien der Konstitutionsbestimmung festhalten, denn ohne zwingende Veranlassung an ihnen rütteln, hiesse die ganze Strukturlehre in allen ihren Anwendungen in Frage stellen. Dies wäre aber im jetzigen Zeitpuukt jedenfalls noch verfrüht und würde auch der physikalischen Konstitutionsbestimmung in ihrer gegenwärtigen Form die Grundlage entziehen.

Es unterliegt heut keinem Zweifel, dass bei Körpern von mehrdeutiger Konstitution weder allein die chemischen, noch allein die physikalischen Eigenschaften zur Entscheidung genügen. Nur wenn man die Gesamtheit der Erscheinungen durch Prüfung beider Arten der Zu-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **27**, 360 (1894).

[2]) loc. cit. **29**, 961 (1396); Lieb. Ann. **288**, 267 (1895); Dissertation von E. Uhlfelder, München 1896.

standsäusserung berücksichtigt und zu einer Übereinstimmung gelangt, kann eine Klärung erreicht werden; und auch in diesem Falle ist es, selbst bei den einfachsten Körpern, wie wir beim Stickstoffgas und beim Stickoxydul sahen, nicht immer möglich, eine wahrscheinliche Strukturformel ausfindig zu machen.

Bei den Nitraminen und Nitramiden ist die durch vergleichende spektrische Untersuchungen vorerst noch allein übrig gebliebene Konstitution des Komplexes N_2O_2:

$$N{-}O{-}N = O$$

wegen der widersprechenden chemischen Eigenschaften, wie oben dargelegt worden ist, sehr wenig wahrscheinlich und daher schon aus diesem Grunde unannehmbar. Eine noch weiter eingehende Prüfung ergiebt aber, dass jener Auffassung auch physikalische Hindernisse entgegenstehen.

Da die spektrischen Konstanten des einfach verketteten Sauerstoffatoms $-O-$ nur geringe Abweichungen aufweisen, ob dasselbe nun in den Komplexen $H{-}O{-}H$, $H{-}O{-}N$, $H{-}O{-}C$ oder $C{-}O{-}C$ enthalten ist, so würde zu erwarten sein, dass es auch in der in den Nitraminen eventuell vorhandenen Gruppe $N{-}O{-}N{=}O$ sich optisch annähernd gleich verhalten würde wie in der Gruppe $C{-}O{-}N{=}O$, welche man in den Alkylnitriten annimmt. Dass andererseits auf die Nitrosogruppe $-N{=}O$ die nicht direkt mit ihr verbundenen, sondern von derselben durch ein Sauerstoffatom getrennten Radikale, $\overset{x}{\underset{y}{>}}N-$ in den Nitraminen und x_3C- in den Alkylnitriten, keinen merklich verschiedenen Einfluss ausüben würden, ergiebt sich auch aus einer ganz allgemeinen Erfahrung. Optisch hervorragend wirksame Gruppen, wie Amin-, Oxim-, Cyan-, Phenyl-, Äthylenreste u. s. w., üben nämlich in allen Fällen nur dann einen gesonderten Einfluss aufeinander aus, wenn sie in unmittelbarer Verbindung stehen, wie z. B. in $C_6H_5.NH_2$ oder $C_6H_5.CH{=}CH.CH_3$ u. s. w. Sobald aber ein anderes Atom oder Radikal derartige Gruppen voneinander trennt, wie z. B. in $C_6H_5.CH_2.NH_2$ oder $C_6H_5.CH_2.CH{=}CH_2$ u. s. w., hört jede namhafte Sonderwirkung auf.

Aus alledem darf man also mit einem hohen Grade von Wahrscheinlichkeit schliessen, dass der Gruppe NO_2 der Nitramine, falls sie in einem Atomkomplexe $N{-}O{-}N{=}O$ enthalten wäre, nahezu dieselben spektrischen Konstanten zukommen würden, wie der im Komplex $C{-}O{-}N{=}O$ der Alkylnitrite vorhandenen. Der Vergleich der vorher abgeleiteten optischen Werte der Gruppe NO_2 in beiden Arten von Verbindungen ergiebt nun das folgende:

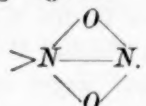
	$\mathfrak{r}_\alpha$	$\mathfrak{r}_{Na}$	$\mathfrak{r}_\gamma - \mathfrak{r}_\alpha$
NO_2 in den Alkylnitriten	7·37	7·44	0·33
NO_2 in Nitraminen und Nitramiden	7·46	7·51	0·52
NO_2 in Nitroparaffinen	6·65	6·72	0·25

Man sieht, dass in Bezug auf die *Refraktions*äquivalente zwischen dem Komplexe NO_2 der Alkylnitrite und demjenigen der Nitramine eine nahezu vollständige Übereinstimmung besteht. Hinsichtlich des *Dispersions*äquivalents $\mathfrak{r}_\gamma - \mathfrak{r}_\alpha$ ist dagegen eine auffallende Verschiedenheit zu konstatieren. Angesichts der eben angeführten, ausserordentlich zahlreichen Erfahrungen spricht der grosse Unterschied in der Dispersion der Gruppen NO_2 nicht gerade zu Gunsten der Annahme, dass in den Nitraminen wie in den Nitriten dieser Komplex die gleiche Struktur $-O-N{=}O$ besitze.

In der vorstehenden Zusammenstellung sind auch die Konstanten der Gruppe NO_2 der Nitroparaffine aufgenommen. Es zeigt sich nun, dass diese spektrischen Äquivalente sich von denen des Nitraminrestes NO_2 noch mehr unterscheiden, als die letzteren von den Werten des Komplexes NO_2 der Alkylnitrite, und zwar nicht allein hinsichtlich der Dispersion, sondern auch in Bezug auf Refraktion. Hiernach lässt sich auch schwerlich annehmen, dass in den Nitraminen und in den Nitroparaffinen die Gruppe NO_2 in gleicher Weise konstituiert sein könnte. Beide Klassen von Verbindungen zeigen übrigens auch ganz markante chemische Verschiedenheit. Die Körper beider Arten sind zwar, ohne dass Spaltung eintritt, hydrierbar, und hierin unterscheiden sie sich beide von den Nitriten, dagegen sind letztere durch Alkalien leicht verseifbar, die Nitramine aber ebenfalls, wenn auch je nach ihrer besonderen Beschaffenheit mehr oder weniger leicht, die Nitroparaffine jedoch gar nicht. Also auch in den chemischen Eigenschaften ist keine völlige Analogie zwischen Nitraminen und Nitroparaffinen und kein absoluter Gegensatz zwischen Nitraminen und Alkylnitriten zu konstatieren. Die Nitramine nehmen vielmehr chemisch eine Mittelstellung zwischen den Nitrokohlenwasserstoffen und den Alkylnitriten ein. Auch in der Salpetersäure und in den Nitraten zeigt die Nitrogruppe, wie wir im nächsten Abschnitte sehen werden, andere optische Eigenschaften, wie die Nitrogruppe der Nitramine, was auch in diesem Falle auf eine Strukturverschiedenheit des Komplexes NO_2 hinweist.

Nach sorgfältiger Abwägung aller physikalischen und chemischen Erscheinungen kommen wir somit zu dem Ergebnisse, dass sich in den primären und sekundären Nitraminen und Nitramiden weder der

Atomkomplex $>N-N\langle{}^{O}_{O}$ noch $>N-N\langle{}^{O}_{O}\rangle$, weder die Verkettung $>N\!\!-\!\!\underset{O}{\diagdown\diagup}\!\!-\!\!N-O-$ noch $>N-O-N=O$, noch irgend eine Gruppierung mit mehrfachen Bindungen zwischen den Stickstoffatomen nachweisen lässt. Überhaupt sind alle solche Strukturformeln für den Komplex N_2O_2, sei es aus physikalischen, sei es aus chemischen Gründen ausgeschlossen worden, welche enthalten: 1. fünfwertigen Stickstoff mit doppelt an denselben gebundenen Sauerstoff, 2. ausschliesslich dreiwertigen Stickstoff mit einfach gebundenen Sauerstoffatomen, 3. ebenfalls dreiwertigen Stickstoff, aber mit teils einfacher, teils doppelter Bindung der Sauerstoffatome, endlich 4., wie schon eben gesagt, alle diazoartigen Formulierungen mit sogenannten mehrfach aneinander geketteten Stickstoffatomen. Es bleibt sonach nur noch eine Möglichkeit der Valenzverteilung innerhalb des Komplexes N_2O_2 übrig, wenn man von freien Affinitäten und von tetravalentem Sauerstoff absieht, nämlich eine Vereinigung von fünfwertigem und dreiwertigem Stickstoff und ausschliesslich einfach gebundenem Sauerstoff, deren wahrscheinlichste Kombination folgende Gruppierung ergiebt:



Den sekundären Nitraminen und Nitramiden käme dann die Konstitution:

$$\begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!>\!N\overset{O}{\underset{O}{\diamond}}N$$

zu, den primären und ihren Salzen die Strukturformeln:

$$\begin{matrix} H \\ R \end{matrix}\!\!>\!N\overset{O}{\underset{O}{\diamond}}N \quad \text{und} \quad \begin{matrix} Mt \\ R \end{matrix}\!\!>\!N\overset{O}{\underset{O}{\diamond}}N,$$

respektive $R-\underset{OMt}{\underset{|}{N}}-N=O$ oder $R-N\underset{O}{\diagdown\diagup}N-OMt$[1]).

Die vorliegenden Untersuchungen beziehen sich übrigens nur auf die freien Nitramine, nicht auf ihre Salze, so dass über die Konstitution der letzteren nichts bestimmtes ausgesagt werden kann.

[1]) Also Salze, in welchen man, wegen der Produkte der Alkylierung, das Metall (*Mt*) mit dem Sauerstoff verbunden annimmt.

Was nun zunächst die chemischen Eigenschaften der primären und sekundären Nitramine und Nitramide anbelangt, so dürfte die zum Schlusse noch allein übrig gebliebene allgemeine Strukturformel:

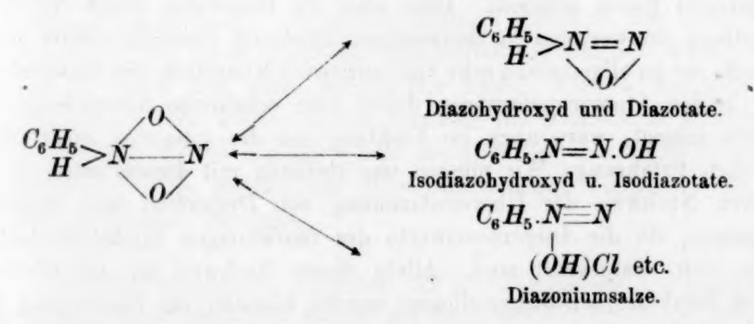
$$\begin{matrix} & & O & \\ x \\ & > N & — & N \\ y & & O & \end{matrix}$$

für die sämtlichen Abarten dieser Klasse von Körpern zum mindesten ebenso gut geeignet sein, die chemischen Umsetzungen auszudrücken, als irgend eine der bisher in Betracht gezogenen Schemata. Die obige Formel erklärt auf das einfachste die Bildung von asymmetrischen Hydrazinen $xyN—NH_2$ und von Aminen $xyNH$, sie macht es ohne weiteres verständlich, dass durch Einwirkung von Alkalien Salpetrigsäure oder Salpetersäure abgespalten werden kann, sie ergiebt, dass durch Alkylierung eines primären Nitramins $\begin{matrix} & & O & \\ R \\ & > N & — & N \\ H & & O & \end{matrix}$ mittels R' das nämliche sekundäre Nitramin entstehen kann, wie aus einem primären Nitramin $\begin{matrix} & & O & \\ R' \\ & > N & — & N \\ H & & O & \end{matrix}$ mittels des Alkyls R. Die nahe Beziehung der Nitramine zu den Diazoverbindungen, wie z. B.

$$C_6H_5N_2O_2H \rightleftarrows C_6H_5N_2OH$$

Phenylnitramin (Diazobenzolsäure) — Diazobenzolhydroxyd

kommt durch obige Struktur ebenfalls zum Ausdruck:



Endlich ist auch die Synthese der Nitramine auf Grund der hier entwickelten Konstitution derselben und der wahrscheinlichsten Struktur-

formel der Salpetersäure ein sehr einfach darstellbarer Vorgang, wie im folgenden Abschnitte (S. 644) gezeigt wird.

Die spektrochemischen Konstanten der Nitramine sind mit dieser Auffassung ebenfalls in befriedigender Übereinstimmung. Wir haben vorher dargelegt, dass der Komplex N_2O_2 sich in Bezug auf Refraktion annähernd so verhält, wie es für die Gruppierung:

$$\begin{matrix}x\\y\end{matrix}\!\!>N-O-N=O$$

zu erwarten wäre, während sich hinsichtlich der Dispersion eine bedeutende Verschiedenheit ergiebt. Die obige Gruppierung weicht nun von der jetzt in Betracht kommenden:

$$\begin{matrix}x\\y\end{matrix}\!\!>N\begin{matrix}\diagup O \diagdown\\ \text{———}\\ \diagdown O \diagup\end{matrix}N$$

dadurch ab, dass an Stelle einer doppelten Bindung von Sauerstoff an dreiwertigen Stickstoff ein Atom des letzteren pentavalent geworden ist. Da nun sowohl durch die doppelte Bindung eines Sauerstoffatoms mit einem dreiwertigen Stickstoffatom, als auch durch den Übergang des dreiwertigen in fünfwertigen Stickstoff die Refraktion erhöht wird, und zwar, wie sich nach dem im folgenden Abschnitte S. 637 erörterten und nach den citierten Versuchen von **Bach** ergiebt, um ungefähr die nämlichen Inkremente von ca. 0·8, so wird das Brechungsvermögen des Komplexes $\begin{matrix}x\\y\end{matrix}\!\!>N\begin{matrix}\diagup O \diagdown\\ \text{———}\\ \diagdown O \diagup\end{matrix}N$ demjenigen von $\begin{matrix}x\\y\end{matrix}\!\!>N-O-N=O$ annähernd gleich kommen. Dass aber die Dispersion durch die Umwandlung dreiwertigen in fünfwertigen Stickstoff ebenfalls erhöht wird, jedoch, als im allgemeinen sehr viel sensitivere Konstante, den Unterschied der beiden Atomgruppierungen durch eine erhebliche Abweichung der Werte anzeigt, wäre auch im Einklang mit der gesamten spektrochemischen Erfahrung. Wir müssen uns vorläufig mit diesem mehr qualitativen Nachweis der Übereinstimmung von Dispersion und Struktur begnügen, da die Dispersionswerte des fünfwertigen Stickstoffs bisher noch nicht festgestellt sind. Allein dieser Nachweis ist, da alle anderen Strukturtypen ausgeschlossen werden konnten, zur Bestätigung der allein übrig gebliebenen und auch durch das Refraktionsvermögen approbierten Strukturformel wohl hinreichend. Wir dürfen demnach die

chemisch und optisch beglaubigte Formel $\begin{matrix} x \\ y \end{matrix}\!\!>\!N\begin{matrix} \diagup O \diagdown \\ \rule{2em}{0.4pt} \\ \diagdown O \diagup \end{matrix}N$ als den zur Zeit am besten begründeten Ausdruck für die Konstitution der Nitramine und Nitramide bezeichnen.

XII. Konstitution der Nitrokohlenwasserstoffe, der Salpetrigsäure und der Salpetersäure.

Ein Vergleich der Molekularrefraktion und -dispersion der Nitroparaffine mit den entsprechenden Konstanten der isomeren Alkylnitrite ergiebt die folgenden Zahlenbeziehungen:

		$\mathfrak{M}_\alpha$	$\mathfrak{M}_{Na}$	$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$
Nitromethan	$C\,H_3-NO_2$	12·41	12·48	0·41
Methylnitrit, extrapoliert	$C\,H_3-ONO$	13·05	13·10	0·49
Nitroäthan	$C_2H_5-NO_2$	16·89	16·98	0·51
Äthylnitrit, extrapoliert	C_2H_5-ONO	17·62	17·70	0·60
Nitropropan	$C_3H_7-NO_2$	21·30	21·42	0·62
Propylnitrit	C_3H_7-ONO	22·10	22·23	(0·71 extrapol.)
Nitroisobutan, interpoliert	$C_4H_9-NO_2$	25·93	26·07	0·74
Isobutylnitrit	O_4H_9-ONO	26·74	26·88	0·81
Nitroisopentan	$C_5H_{11}-NO_2$	30·57	30·72	0·86
Isoamylnitrit	$C_5H_{11}-ONO$	31·44	31·61	0·93

Man sieht, dass die isomeren Nitroalkyle und Alkylnitrite in allen Fällen heterospektrisch sind, und zwar erweisen sich die Konstanten des Nitrits ausnahmslos als die höheren [1]).

Dass diese Isomeren sich optisch ungleich verhalten, war nicht überraschend, da ihre Konstitution als verschieden angenommen wird. Nicht vorher zu sehen war aber, welche der beiden Klassen die grösseren Zahlenwerte liefern würde, da die Struktur der Nitroalkyle mehrdeutig ist. Eben aus diesem Grunde wurde die spektrische Untersuchung vorgenommen, welche gerade hier eine Entscheidung versprach, wo alle anderen Methoden versagen.

---

[1]) Bei dem Methylnitrit, Äthylnitrit und Nitroisobutan sind die angegebenen Werte nicht direkt beobachtet, sondern aus denjenigen der homologen Verbindungen nach einem einfachen Ausgleichsverfahren interpoliert oder extrapoliert worden. Die Zulässigkeit wird durch die gesamte Regelmässigkeit der Zahlenbeziehungen verbürgt.

Die *Atomfolge* der Nitrokohlenwasserstoffe und Alkylnitrite kann aus den schon oben erwähnten Umsetzungen als gesichert betrachtet werden, und zwar:

$$\underset{\text{Nitrokohlenwasserstoffe}}{R-NO_2} \qquad \underset{\text{Alkylnitrite}}{R-ONO.}$$

Es mag hier aber noch besonders betont werden, dass die Synthese keinerlei Aufschluss über die Natur dieser beiden Arten von Verbindungen liefert. Denn beide entstehen gleichzeitig aus denselben Reagenzien (Silbernitrit und Jodalkyl) und die Nitrokohlenwasserstoffe ausserdem vermittels der Salpetersäure, von welcher man bisher allgemein annimmt, dass sie von der salpetrigen Säure verschieden konstituiert ist.

Wenn die aufgelösten Strukturformeln der Stickstoffsauerstoffverbindungen abgeleitet werden sollen, so muss man von irgend einer bestimmten Auffassung bei einer gegebenen Art von Körpern ausgehen. Wie wir bei den Nitraminen von den Nitrosaminen ausgingen, deren Konstitution a priori als $R_2N-N=O$ angenommen wurde, so wollen wir auch für die Alkylnitrite die unter allen Formeln einfachste und wahrscheinlichste:

$$R-O-N=O$$

voraussetzen [1]).

Für die Nitrokohlenwasserstoffe sind dann vorzugsweise zwei Strukturschemata in Betracht zu ziehen, nämlich:

$$\underset{\text{I}}{R-N\langle{}^{O}_{O}\rangle} \quad \text{und} \quad \underset{\text{II}}{RN\langle{}^{O}_{O}} \text{ [2]).}$$

---

[1]) Für die Nitrosamine wäre z. B. auch das Schema $R_2N=N$ (mit Brücke $\diagdown O \diagup$), für die Alkylnitrite $R-O--N-O$ (mit $|\ |$) oder $R-O-N\equiv O$ u. s. w. a priori denkbar.

[2]) Auf die Formeln $R'CH-N-OH$ (mit Brücke $\diagdown O \diagup$) oder $R'CH=N\langle{}^{OH}_{O}$, von denen übrigens die letztere durch das optische Verhalten ganz ausgeschlossen wäre, braucht hier nicht eingegangen zu werden. Denn derartige Gruppierungen mögen allenfalls in den Salzen vorkommen, aber für die freien, nur in einer Form existierenden und stabilen Nitroparaffine und Nitroalphyle, um welche es sich hier allein handelt, liegt zu solcher Annahme gar kein Anlass vor. Für die Alphylnitromethane, Alph. $CH_2.NO_2$, hat bekanntlich Hantzsch (Ber. d. d. chem. Ges. 29, 700 u. 2251. 1896) nachgewiesen, dass sie auch in einer labilen Form vorkommen, welcher er die Struktur Alph. $CH-N-OH$ (mit Brücke $\diagdown O \diagup$) zuschreibt. Vergl. auch Hollemann a. a. O.

Eine Entscheidung zwischen diesen beiden konnte bisher nicht getroffen werden, während das optische Verhalten eine unzweideutige Antwort giebt, und zwar durch den Vergleich mit den Nitriten:

$$R—O—N=O.$$

Da sämtliche spektrischen Konstanten der Alkylnitrite *grösser* sind als die entsprechenden der isomeren Nitroalkyle, so folgt hieraus unmittelbar, dass die letzteren Körper nur die unter I angegebene Struktur besitzen können, welche nach allen Prinzipien der Spektrochemie die kleinere Molekularrefraktion und -dispersion verlangt. Das Schema II ist ausgeschlossen, weil es in Hinblick auf die zwei doppelt gebundenen Sauerstoffatome und das fünfwertige Stickstoffatom grössere optische Werte als die Nitrite fordern würde.

Berechnet man in der im experimentellen Teile (S. 581 und 582) angegebenen Weise die Konstanten der Gruppe NO_2 in den Alkylnitriten, Nitroalkylen und Nitroalphylen, so zeigt sich, wie schon erwähnt wurde, dass die aromatischen Nitroverbindungen stets höhere Werte aufweisen, als die aliphatischen. Dass dies aker keineswegs von einer Verschiedenheit des Strukturtypus herrührt, sondern nur von dem bekannten Einfluss des aromatischen (ungesättigten) Kohlenstoffatoms auf den damit verketteten Stickstoff, folgt daraus, dass die Refraktionswerte des NO_2-Komplexes der Nitroalphyle nicht einmal die Konstanten der Nitritgruppe erreichen:

	r_α	r_{Na}
NO_2 in Nitroparaffinen	6·65	6·72
NO_2 in Nitroalphylen	7·16	7·30
$O—N=O$ in Alkylnitriten	7·37	7·44

Den Nitroalphylen kann also keineswegs das Strukturschema $\text{Alph}—N\begin{smallmatrix}\diagup O\\ \diagdown O\end{smallmatrix}$ zugeschrieben werden, in welchem Falle die Refraktionswerte der NO_2-Gruppe sehr viel höher sein müssten, als diejenigen des Komplexes $—O—N=O$ in den Alkylnitriten, und zwar aus drei in gleichem Sinne wirkenden Umständen, nämlich 1. wegen der Gegenwart zweier doppelt gebundener Sauerstoffatome, 2. des pentavalenten Stickstoffs, 3. der unmittelbaren Verkettung des Stickstoffs mit einem ungesättigten Kohlenstoffatom. Es liegt demnach gar kein Anlass vor, an der Strukturgleichheit der Nitroparaffine und Nitroalphyle zu zweifeln.

Was nun die Konstitution der salpetrigsauren Salze anbelangt, so hat man immer eine gewisse Unsicherheit in dem Umstande gefunden, dass dieselben neben Alkylnitriten auch Nitroalkyle bilden. Aus Kaliumnitrit und Chloressigsäure entsteht sogar ausschliesslich Nitromethan

(Kolbe), ebenso aus Silbernitrit und Jodmethyl. Das letztere Salz liefert mit Jodäthyl zu gleichen Teilen Nitroäthan und Äthylnitrit, während bei Anwendung der höheren Alkyljodide die Menge der Nitroverbindungen immer mehr zurücktritt, und der Salpetrigsäureester überwiegt.

Zur Erklärung dieser Erscheinung ist angenommen worden, dass sich das Silbernitrit als ein Gemenge von $AgO{-}NO$ und $Ag{-}NO_2$ verhält, oder dass die Gruppe $-O{-}NO$ sich in statu nascendi partiell zu $-NO_2$ umlagert. Beide Annahmen sind ganz willkürlich, die erstere sogar sicher falsch, denn das wohlkrystallisierte Silbernitrit ist unzweifelhaft ein einheitlicher Körper. Ausserdem ist keine dieser Annahmen im stande, die ausschliessliche Bildung des Nitromethans und das successive Zurücktreten der Nitroverbindungen bei Anwendung höherer Alkyljodide verständlich zu machen. Eine einfache Erklärung bietet sich aber auf Grund der auf der Hand liegenden Thatsache, dass bei diesen Vorgängen gar nicht die Konstitution des Metallnitrits massgebend ist, sondern die spezifische Natur des Alkyls.

Die Verwandtschaft des Stickstoffs zu den Alkylen ist am stärksten ausgeprägt bei dem Anfangsglied und wird beim Aufsteigen in der homologen Reihe immer schwächer. Dafür lassen sich leicht Belege beibringen. So z. B. wirkt Jodmethyl auf Ammoniak explosionsartig, viel schwächer Jodäthyl, und so fort. Andererseits ist nach der unter van't Hoffs Auspicien ausgeführten Arbeit von Reicher[1]) über die Geschwindigkeit der Verseifung, die Haftfestigkeit zwischen Sauerstoff und einem Alkyl bei weitem am geringsten bei dem Methyl, und sie steigt von da ab langsam mit wachsendem Alkylgewicht. Wie unter den Estern der organischen Säuren die Methylester die unbeständigsten sind und die Beständigkeit mit der Grösse des Alkyls zunimmt, so gilt dies auch in Betreff der Nitrate und Nitrite der Alkyle, unter welchen bekanntlich diejenigen des Methyls äusserst leicht zersetzliche Körper sind.

Mit Zuhilfenahme des Michaelschen Prinzips, nach welchem in gewissen Fällen chemische Umsetzungen nicht durch einfache Substitution, sondern durch Addition und darauf folgende Abspaltung stattfinden, ergiebt sich nun sehr einfach, dass bei Anwendung von Jodmethyl nur Nitroverbindung aus Silbernitrit gebildet wird:

$$AgO{-}N{=}O + JCH_3 = AgO{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{N}}{-}O{-}J = AgJ + H_3C{-}N\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup O \diagdown}{\diagdown O \diagup}$$

---

[1]) Lieb. Ann. 228, 281 (1885).

Je mehr aber bei wachsendem Molekulargewicht des Jodids die Konkurrenz des Alkyls um den Stickstoff zurücktritt und die Verbindung des Alkyls mit dem Sauerstoff an Beständigkeit zunimmt, um so mehr wird von dem Nitrit entstehen müssen, z. B. bei Anwendung von Amyljodid vorwiegend Amylnitrit:

$$AgO{-}N{=}O + JC_5H_{11} = AgO{-}\underset{\displaystyle J}{\overset{|}{N}}{-}O{-}C_5H_{11} = AgJ + O{=}N{-}O{-}C_5H_{11}.$$

So ergiebt sich denn ganz ungezwungen die Struktur der Metallnitrite und Alkylnitrite als identisch, und die Konstitution der Nitroalkyle wird auch durch die Synthese bestätigt.

Wenn wir im vorstehenden zu dem Resultate gelangten, dass den salpetrigsauren Salzen und Estern die gleiche, durch die Formel $X{-}O{-}N{=}O$ ausgedrückte Struktur zugeschrieben werden darf, so folgt daraus noch keineswegs, dass auch der freien und aus ihren wässrigen Lösungen nicht isolierbaren salpetrigen Säure selbst die Konstitution $H{-}O{-}N{=}O$ zukommt. Die ausserordentliche Unbeständigkeit dieser hypothetischen Säure erscheint sogar mit einer solchen Struktur schwer vereinbar, um so mehr, als die Monohydroxylsäuren, welche wirklich isoliert worden sind, keine Tendenz zur freiwilligen Wasserabspaltung zeigen. Noch auffallender wäre diese Neigung insofern, als auch das hypothetische Anhydrid N_2O_3 unbeständig ist, und die Lösungen, in welchen man die Säure von obiger Konstitution annimmt bekanntlich in Stickoxyd und Stickstoffdioxyd zerfallen:

$$2H{-}O{-}N{=}O = H_2O + {-}NO + {-}NO_2,$$

so dass also zwei Molekeln einer einbasischen Säure mit ausgeglichenen Valenzen spontan zwei Spaltungsprodukte mit freien Valenzen liefern würden. Die salpetrige Säure ist ferner eine sehr schwache Säure, ihre Lösungen und die ihrer Salze sind äusserst schlechte Leiter, was auch nicht gerade zu Gunsten der Existenz eines Ions $O{-}N{=}O$ und einer Säure $H{-}O{-}N{=}O$ spricht. Eine Strukturformel für die freie salpetrige Säure lässt sich aber um so weniger aufstellen, als nicht einmal die empirische Zusammensetzung nachgewiesen ist, welche ebensogut wie HNO_2 auch $HNO_2 + H_2O = N(OH)_3$ sein könnte, entsprechend dem Ammoniumhydrat und Orthokohlensäurehydrat $C(OH)_4$, bei welchen die sehr geringe Leitfähigkeit durch die hydrolytische Spaltung ein und derselben Molekel erklärt wird. Mit der Hydratformel $N(OH)_3$ würden die chemischen und physikalischen Eigenschaften der sogenannten salpetrigen Säure mindestens ebenso gut vereinbar sein, als mit der gleich hypothetischen Zusammensetzung HNO_2.

Wir kommen nun zu dem viel verwickelteren Problem der Salpetersäure. Um die Konstitution derselben, welche bisher noch gänzlich unbekannt ist, festzustellen, bietet sich ein spektrochemisches Hilfsmittel in der Vergleichung der Konstanten der Gruppe NO_2 in der Salpetersäure und ihren Estern mit den Werten dieses Atomkomplexes in den Verbindungen der anderen Klassen. Im folgenden sind die betreffenden Zahlen, welche in den vorhergehenden Abschnitten abgeleitet worden sind, zusammengestellt.

	r_α	r_{Na}	$r_\gamma - r_\alpha$
NO_2 in der Salpetersäure	7·36	7·35	0·29
NO_2 in den Alkylnitraten	7·55	7·59	0·31
NO_2 in den Alkylnitriten	7·37	7·44	0·33
NO_2 in den Nitroalkylen	6·65	6·72	0·25
NO_2 { in den primären und sekundären Nitraminen und sekundären Nitrourethanen }	7·46	7·51	0·52

Zunächst sei — worauf bereits früher aufmerksam gemacht worden war — nochmals hervorgehoben, dass alle Konstanten des in der Salpetersäure mit dem Wasserrest HO— und des in den Alkylnitraten mit dem Alkoholrest RO— verbundenen Komplexes NO_2 nahe übereinstimmen. Vergleicht man dagegen diese Werte mit den entsprechenden der Nitroalkyle, so ergiebt sich auf den ersten Blick in Bezug auf die Refraktion eine grosse Verschiedenheit, welche hinsichtlich der Dispersion scheinbar geringer ist, prozentual aber den Refraktionsunterschied sogar noch übersteigt. Da nun für die Nitrokohlenwasserstoffe die Struktur der Gruppe NO_2 zu $-N\langle {O \atop O} \rangle$ abgeleitet wurde, so ergiebt sich als nächstliegend der Schluss, dass in der Salpetersäure und deren Estern eine so konstituierte Gruppe nicht vorhanden ist.

Es darf hier jedoch nicht unerwähnt bleiben, dass sich gegen diese Folgerung ein Einwand erheben lässt, welcher sich auf den konstitutiven Charakter des Stickstoffs stützt. Wie die optischen Äquivalente des Stickstoffatoms verschieden sind, je nachdem seine Bindungskapazität durch mehr oder weniger Kohlenstoffaffinitäten und durch gesättigte oder ungesättigte Kohlenstoffatome ausgenutzt wird, so wechselt auch der optische Wert des Stickstoffs, je nachdem er mit einem zweiten Stickstoffatom oder mit einem Sauerstoffatom direkt verbunden ist. Ein Beispiel dafür haben wir im vorhergehenden an der Nitrosogruppe der Nitrosamine und Alkylnitrite kennen gelernt, bei welchen Körpern sich ergeben hatte:

	r_α	r_{Na}	$r_\gamma - r_\alpha$
$-N{=}O$ in aliphatischen Nitrosaminen	5·33	5·37	0·47
$-N{=}O$ in Alkylnitriten	5·86	5·91	0·34

Da also in den aliphatischen Nitrosaminen, $R_2N—N=O$, und in den Alkylnitriten, $R—O—N=O$ die optischen Äquivalente der mit Stickstoff, resp. mit Sauerstoff vereinigten Nitrosogruppe $—N=O$ ungleich sind, so könnte es als möglich erscheinen, dass die Wertverschiedenheit der Nitrogruppe NO_2 in der Salpetersäure und den Alkylnitriten einerseits und in den Nitroparaffinen andererseits auch wohl bei identischer Struktur des Komplexes NO_2:

$$H—O—N\langle{}^{O}_{O}\rangle \qquad R—O—N\langle{}^{O}_{O}\rangle \qquad C—N\langle{}^{O}_{O}\rangle$$

bestehen und daher rühren möchte, dass im einen Falle die Nitrogruppe mit Sauerstoff, im anderen mit Kohlenstoff verbunden ist.

Allein diese Annahme kann eingehender Kritik nicht Stand halten. Denn die weitere Nachprüfung lehrt, dass eine verschiedene Beeinflussung des Stickstoffs durch Angliederung eines Hydroxylsauerstoffs (wie in der Salpetersäure) oder eines Alkylkohlenstoffs (wie in den Nitroparaffinen) nicht nachweisbar ist. Im Hydroxylamin und in den primären aliphatischen Aminen sind die optischen Stickstoffäquivalente so gut wie gänzlich gleich und die nämlichen wie die des Ammoniakstickstoffs. In den Körpern $HO—NH_2$, $R_3C—NH_2$, $H—NH_2$ hat auch jedes der mit dem Stickstoff vereinigten Elemente seine gewöhnlichen Konstanten beibehalten, und ein spezifischer Qualitätseinfluss gegenüber dem Stickstoff existiert also hier überhaupt nicht[1]). Ein solcher Einfluss auf die optischen Werte des Stickstoffatoms wird erst dann merklich, wenn zwei oder mehr Valenzen des Stickstoffs durch Valenzen anderer Elemente ausgeglichen werden, es seien dies nun Kohlenstoff- oder Sauerstoffatome. Bei der Kohlenstoffverkettung ist dies bereits in der Abhandlung über Amine gezeigt worden[2]), wir wollen es hier auch an einigen Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs nachweisen, wobei sich zugleich zeigen wird, dass der Hydroxylsauerstoff und ebenso ein aliphatisches Kohlenstoffatom, gerade wie bei den obigen Abkömmlingen des Ammoniaks, keinen spezifischen Einfluss auf den Stickstoff ausüben.

Im Verlauf dieser Untersuchungen ist schon wiederholt darauf hingewiesen worden, dass der Sauerstoff in einfacher Verkettung $—O—$, wo immer er zur Prüfung gekommen ist, wenn auch nicht absolut identische, so doch stets sehr annähernd gleiche Atomkonstanten auf-

---

[1]) J. W. Brühl, Ber. d. d. chem. Ges. **26**, 2519 (1893); diese Zeitschr. **16**, 499 (1895).

[2]) Diese Zeitschr. **16**, 497 ff.

weist. Unter diesen Umständen dürfen wir annehmen, dass er auch in der Gruppe $N\langle{}^{O}_{O}\rangle$ der Nitrokohlenwasserstoffe ungefähr dieselben spektrischen Werte besitzt, welche ihm im Hydroxylamin, im Wasser, in den organischen Hydroxylverbindungen, in den Äthern, Estern, Polyaldehyden und Alkylenoxyden zukommen. Dies vorausgesetzt, lassen sich dann auch die dem Stickstoffatom der Nitrokohlenwasserstoffe entsprechenden Atomkonstanten ableiten.

	$\mathfrak{r}_\alpha$	$\mathfrak{r}_{Na}$	$\mathfrak{r}_\gamma - \mathfrak{r}_\alpha$
$N\langle{}^{O}_{O}\rangle$ in Nitroparaffinen	6·65	6·72	0·25
2 $-O-$ (aus Hydroxylamin)[1]	3·07	3·13	0·03
N in Nitroparaffinen	3·58	3·59	0·22

Die Salpetrigsäureester enthalten die Gruppe $-O-N{=}O$, und in diesen Körpern ist also auch die dritte Valenz des Stickstoffs, welche in den Nitroparaffinen durch Kohlenstoff befriedigt wird, durch Sauerstoff in Anspruch genommen. Man kann die Atomkonstanten des Stickstoffs in diesem Komplex nach den nämlichen Prinzipien ableiten, indem man von den optischen Äquivalenten der Nitritgruppe $-O-N{=}O$ die gebräuchlichen Konstanten des einfach gebundenen und des zweifach gebundenen Sauerstoffatoms abzieht, also als nächst liegend annimmt, dass der Sauerstoff auch in der doppelten Verkettung mit Stickstoff, gerade wie in der einfachen, seine früher aus Kohlenstoffverbindungen abgeleiteten Atomkonstanten beibehält[2]. So ergiebt sich dann:

	$\mathfrak{r}_\alpha$	$\mathfrak{r}_{Na}$	$\mathfrak{r}_\gamma - \mathfrak{r}_\alpha$
$-O-N{=}O$ in Alkylnitriten	7·37	7·44	0·33
$-O- + {=}O$ (Hydroxylamin- und Karbonyl-Sauerstoff)	3·86	3·85	0·10
N in Alkylnitriten	3·51	3·59	0·23

Zu fast identischen Zahlen gelangt man, ausgehend von den ebenfalls ermittelten Äquivalenten der Nitrosogruppe der Alkylnitrite:

	$\mathfrak{r}_\alpha$	$\mathfrak{r}_{Na}$	$\mathfrak{r}_\gamma - \mathfrak{r}_\alpha$
$-N{=}O$ in Alkylnitriten	5·86	5·91	0·34
${=}O$ (Karbonylsauerstoff)	2·33	2·29	0·09
N in Alkylnitriten	3·53	3·62	0·25

Die Übereinstimmung der auf zweierlei Art abgeleiteten Konstanten des Stickstoffs in den Nitriten bestätigt schon die Zulässigkeit des Verfahrens und der für den Sauerstoff in einfacher und doppelter Bindung eingesetzten Zahlenwerte. Dass der Sauerstoff der Gruppe $-N{=}O$

---

[1] Ber. d. d. chem. Ges. **26**, 2518 (1893).

[2] Dass diese Annahme nicht unbegründet ist, wird weiter unten nachgewiesen.

entsprechend dem Sauerstoff der Karbonylgruppe $>C=O$ grössere Atomkonstanten besitzt, als der einfach verkettete $-O-$, ist aber nicht nur im allgemeinen aus der Erfahrung per analogiam zu schliessen, sondern wird auch dadurch direkt beglaubigt, dass die Alkylnitrite $RO-N=O$ grössere Molekularrefraktion und -dispersion besitzen, als die Nitroalkyle $R-N\langle{}^{O}_{O}\rangle$. Zieht man die auf S. 629 angegebenen Molekularwerte der Nitroalkyle von denjenigen der Alkylnitrite ab, so findet man das folgende:

	$\mathfrak{r}_\alpha$	$\mathfrak{r}_{Na}$	$\mathfrak{r}_\gamma - \mathfrak{r}_\alpha$
Methylnitrit—Nitromethan	0·64	0·62	0·08
Äthylnitrit—Nitroäthan	0·73	0·72	0·09
Propylnitrit—Nitropropan	0·80	0·81	0·09
Isobutylnitrit—Nitroisobutan	0·81	0·81	0·07
Isoamylnitrit—Nitroisopentan	0·87	0·89	0·07
Mittel für $RO-N=O$ — $R-N\langle{}^{O}_{O}\rangle$	0·77	0·77	0·08

Mit diesen Inkrementen der doppelten Bindung des Sauerstoffs in dem Komplexe $N=O$ stehen die Inkremente der Doppelbindung in der Gruppe $C=O$:

0·79	0·72	0·07[1])

in vorzüglicher Übereinstimmung.

Als Konstanten des Stickstoffs in der Nitritgruppe $-O-N=O$ und in der Nitrogruppe $-N\langle{}^{O}_{O}\rangle$

	$\mathfrak{r}_\alpha$	$\mathfrak{r}_{Na}$	$\mathfrak{r}_\gamma - \mathfrak{r}_\alpha$
N in Alkylnitriten (Mittel aus den zwei Bestimmungen)	3·52	3·61	0·24
N in Nitroalkylen	3·58	3·59	0·22

finden wir also Zahlen, welche durchgehends eine geradezu frappante Übereinstimmung zeigen. Hieraus ergiebt sich, dass wenn zwei Valenzen des Stickstoffs durch Sauerstoffvalenzen in Anspruch genommen werden, sei es nun in dem Komplex $N\langle{}^{O}_{O}\rangle$ oder in dem Komplex $N=O$, die dritte Valenz sowohl durch aliphatischen Kohlenstoff, wie in den Nitroparaffinen, als auch durch einfach gebundenen Sauerstoff, wie in den

[1]) Verglichen mit den Werten des einfach verketteten Sauerstoffs im Hydroxylamin:

		$\mathfrak{r}_\alpha$	$\mathfrak{r}_{Na}$	$\mathfrak{r}_\gamma - \mathfrak{r}_\alpha$
Karbonylsauerstoff	$O=C$	2·328	2·287	0·086
Hydroxylaminsauerstoff	$O-N$	1·535	1·565	0·015
Inkrement der Doppelbindung des Sauerstoffs		0·793	0·722	0·071

Nitriten, ausgeglichen werden kann, ohne dass hierdurch die optischen Äquivalente des Stickstoffs eine merkliche Änderung erfahren. Demzufolge darf man es wohl als sehr wahrscheinlich bezeichnen, dass auch die Angliederung eines einfach gebundenen Sauerstoffatoms an den Komplex $N\langle{}^{O}_{O}\rangle$ die spektrischen Werte des Stickstoffatoms nicht wesentlich beeinflussen würde.

Falls der Salpetersäure und den Nitraten die Struktur:

$$X-O-N\langle{}^{O}_{O}\rangle$$

zukäme, wäre somit zu erwarten, dass in ihnen der Nitrogruppe $-NO_2$ annähernd die gleichen Konstanten zukämen, wie dem Komplex $-N\langle{}^{O}_{O}\rangle$ der Nitroparaffine. Da dies aber, wie oben gezeigt wurde, keineswegs zutrifft, so ist auch die erwähnte Konstitution für die Salpetersäure und die Nitrate nicht annehmbar.

Ehe wir in der Untersuchung dieses Strukturproblems fortfahren, lohnt es sich noch, einen Augenblick bei der Betrachtung der oben ermittelten spektrischen Werte des Stickstoffatoms zu verweilen. Der Umstand, dass in den Gruppen $N\langle{}^{O}_{O}\rangle$ der Nitroparaffine und $N=O$ der Alkylnitrite die gleichen Konstanten für den Stickstoff gefunden wurden, sagt natürlich keineswegs aus, dass zwischen einfacher und doppelter Verkettung des Stickstoffs mit einem Sauerstoffatom ein Unterschied nicht bestehe. Man hat nur in der obigen Ableitung das von der sogen. doppelten Bindung in dem Komplexe $N=O$ herrührende spektrische Inkrement konventionell auf den Sauerstoff allein übertragen, ganz in der nämlichen Weise, wie dies aus Zweckmässigkeitsgründen bei der Gruppe $C=O$ geschieht. Hierbei hat sich dann herausgestellt, dass unter diesen Bedingungen die optischen Äquivalente des einfach oder des doppelt mit einem Sauerstoffatom verketteten Stickstoffs sich als untereinander gleich ergeben, wie dies beim Kohlenstoff der Fall ist. Ein solches Resultat war indessen bei dem Stickstoff, angesichts der ausserordentlich konstitutiven Eigenschaften desselben, durchaus nicht mit Bestimmtheit vorauszusehen. Während aber dem Kohlenstoff in der Verkettung $C=O$ und $C\langle{}^{O}_{O}$ die nämlichen spektrischen Werte zukommen, wie in den gesättigten Kohlenwasserstoffen, zeigt sich die

konstitutivere Natur des Stickstoffs darin, dass die oben abgeleiteten Atomwerte desselben keineswegs mit denjenigen des Ammoniakstickstoffs übereinstimmen:

	r_α	r_{Na}	$r_\gamma - r_\alpha$
N in $N<^{O}_{O}>$ der Nitroparaffine	3·58	3·59	0·22
N in $N=O$ der Alkylnitrite	3·52	3·61	0·24
N in NH_3	2·32	2·50	0·07

Nach der hier durchgeführten Untersuchung wird es denn jetzt auch begreiflich, weshalb die Nitrosogruppe in den Nitrosaminen $R_2N-N=O$ also in der Verbindung mit dem im hohen Grade konstitutiven Stickstoff, besondere optische Äquivalente zeigt, und namentlich andere, als in der Verknüpfung mit Sauerstoff, in dem Komplexe $RO-N=O$ der Nitrite.

Kehren wir zurück zu der Salpetersäure und den Nitraten, und erinnern wir uns, dass die durchgehends höheren Konstanten der Nitrogruppe in den genannten Körpern es nicht gestatteten, dieser Gruppe die gleiche Struktur $N<^{O}_{O}>$, welche den Nitrokohlenwasserstoffen mit den geringeren Konstanten erteilt worden ist, zuzuschreiben. Es kommt sonach jetzt die andere, bisher auch schon benutzte Konstitutionsformel:

$$HO-N\begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown O \end{matrix}$$

für die Salpetersäure in Betracht.

Die hier angenommene Gruppe $-N\begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown O \end{matrix}$ müsste optisch viel höher bewertet sein, als der Komplex $-N<^{O}_{O}>$ der Nitroalkyle, und zwar sowohl wegen der doppelten Bindung beider Sauerstoffatome, als auch wegen der hierdurch wirksam werdenden Fünfwertigkeit des Stickstoffs. In der That sind nun ja auch die Konstanten der Gruppe NO_2 in der Salpetersäure und in den Nitraten erheblich grösser als diejenigen des Komplexes NO_2 in den Nitroparaffinen. Ungeachtet dessen wird es aber bei näherer Prüfung doch zweifellos, dass der Komplex $N\begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown O \end{matrix}$ weder in der Salpetersäure, noch in den Nitraten vorhanden sein kann. Dies ergiebt sich nämlich aus dem Vergleich der Konstanten von NO_2 dieser Körper mit den entsprechenden Werten bei den Nitriten. Die Zusammenstellung auf S. 634 macht es ersichtlich, dass der Gruppe

NO_2 der Alkylnitrite sehr annähernd dieselben optischen Äquivalente zukommen, wie dem in den Alkylnitraten mit den Alkoholresten RO— und in der Salpetersäure mit dem Wasserrest HO— verbundenen Komplex NO_2. Es ist aber, wenn wir nicht alle Erfahrungen der Spektrochemie ignorieren und ihre Grundprinzipien über den Haufen werfen wollen, undenkbar anzunehmen, dass der Atomgruppe $—O—N=O$ der Nitrite die nämlichen optischen Werte zukommen könnten, wie dem Komplexe $—N\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow O\end{smallmatrix}$.

Somit sind beide bisher für die Salpetersäure und die Nitrate in Betracht gezogenen Strukturformeln:

$$X—O—N\begin{smallmatrix}\diagup O \diagdown\\ \diagdown O \diagup\end{smallmatrix} \quad \text{und} \quad X—O—N\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow O\end{smallmatrix},$$

von denen so wenig die eine wie die andere jemals durch Thatsachen gestützt werden konnte, unhaltbar.

Wenn wir uns nun die Frage vorlegen, welcher Umstand die ebenso merkwürdige als unerwartete Thatsache erklären kann, dass der Rest $—ONO$ der Nitrite und das Radikal $—NO_2$ der Nitrate und der Salpetersäure durchgehends fast ganz gleiche spektrische Äquivalente aufweisen, so bleibt, so weit ich übersehe, nur eine Strukturformel übrig, welche dieses Verhalten der Salpetersäure und ihrer Ester zu deuten vermöchte. Man muss nämlich annehmen, dass diesen Verbindungen die Konstitution:

$$X—O—O—N=O$$

zukommt. Eine solche Struktur würde es unmittelbar verständlich machen, dass der mit dem Rest $X—O—$ verbundene Komplex $—O—N=O$ der Salpetersäure und ihrer Ester dem identischen Komplex der Nitrite optisch äquivalent ist.

Dass die Alkylnitrate sich von den Alkylnitriten nur durch die Differenz eines einfach verketteten Sauerstoffatoms unterscheiden, wie es durch die Formulierung:

$$X—O—O—N=O \quad \text{und} \quad X—O—N=O$$

ausgedrückt wird, bestätigt sich durch Subtraktion der spektrischen Molekularkonstanten der Nitrite von denjenigen der entsprechenden Nitrate, welche Operation folgendes Ergebnis liefert:

Konstanten von O aus Nitraten minus Nitriten, $RNO_3—RNO_2$:

	r_α	r_{Na}	$r_\gamma - r_\alpha$
Äthyl-Nitrat minus Nitrit[1]	1·53	1·56	— 0·04
Propyl- „ „ „	1·68	1·68	—
Isobutyl „ „ „	1·73	1·73	— 0·02
Isoamyl „ „ „	1·63	1·63	— 0·03
Mittelwert für *O*	1·64	1·65	— 0·03

Die verschwindend kleine Dispersion und ferner auch die in Bezug auf Refraktion erhaltenen Äquivalente des fraglichen Sauerstoffatoms stehen in Übereinstimmung mit denjenigen Werten, welche dem Sauerstoff in der einfachen ätherartigen Verkettung, —*O*—, entsprechen:

Sauerstoffatom in Äthern	1·66	1·68	0·01

Mit welcher Genauigkeit sich demgemäss die Molekularrefraktion und -dispersion der Salpetersäure aus den Konstanten der Nitrite ableiten lässt, ergiebt folgende Zusammenstellung der so berechneten und der beobachteten Werte:

		r_α	r_{Na}	$r_\gamma - r_\alpha$
—*O*—*N*=*O* aus Alkylnitriten		7·37	7·44	0·33
HO— aus Wasser		2·59	2·66	0·05
		$\mathfrak{M}_\alpha$	$\mathfrak{M}_{Na}$	$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$
HO—*O*—*N*=*O*	berechnet	9·96	10·10	0·38
Salpetersäure absol. I. Präparat	beobachtet	9·94	10·00	0·34
Salpetersäure absol. II. Präparat	beobachtet	9·95	10·01	0·34

Es bleibt nun noch die sehr wichtige Frage zu beantworten, ob die hier aus dem physikalischen Verhalten der Stickstoffverbindungen abgeleitete Strukturformel der Salpetersäure mit den chemischen Eigenschaften derselben vereinbar ist.

Als nächstliegend schien sich der Einwand zu ergeben, dass die angenommene Struktur der Salpetersäure eine Analogie mit der des Wasserstoffhyperoxyds darbiete, während die Eigenschaften dieses Körpers von denjenigen der Salpetersäure abweichen. Dieser mir von befreundeten Fachgenossen gemachte Einwand hat mir seiner Zeit die Veranlassung gegeben, eine Experimentaluntersuchung des Wasserstoffhyperoxyds vorzunehmen[2]. Dabei hat sich denn herausgestellt, dass die physikalischen Eigenschaften des Hyperoxyds ganz besonderer Art und mit der landläufigen, aber völlig hypothetischen Bihydroxylformel durchaus nicht vereinbar sind. Da die Konstitution des Wasserstoffhyperoxyds und die der Salpetersäure verschieden ist, was durch die Formelbilder *HO*=*OH* und *HO*—*ONO* veranschaulicht werden kann, so ist es kein Wunder, dass auch das chemische, wie das physikalische Verhalten

[1]) Für das nicht beobachtete Äthylnitrit wurden die Molekularwerte mittels derjenigen der homologen Nitrite extrapoliert.

[2]) Ber. d. d. ch. Ges. **28**, 2847 (1895); **30**, 162 (1897); diese Ztschr. **18**, 514 (1895).

der beiden Körper abweicht. Aber selbst wenn den beiden Verbindungen eine analoge Struktur, *HO—OH* und *HO—ONO*, zukäme, wäre man nicht berechtigt, die Analogie auch auf die chemischen Umsetzungen dieser und der nächst niederen Sauerstoffverbindungen, *HO—H* und *HO—NO*, auszudehnen. Die Folgerung: Wasserstoffhyperoxyd ist oxydierbar, Wasser nicht, also sollte bei analoger Konstitution auch Salpetersäure oxydierbar sein, Salpetrigesäure dagegen nicht, wäre ganz unstatthaft. Zu welchen Verirrungen solche Analogieschlüsse führen können, lässt sich nicht besser illustrieren, als indem man den eben erwähnten noch einen Schritt weiter verfolgt: Wasserstoffhyperoxyd ist gleich konstituiert wie Baryumhyperoxyd, Wasser wie Baryumoxyd — folgt daraus etwa, dass Baryumhyperoxyd oxydierbar sein muss, Baryumoxyd nicht? Man darf eben *niemals*, wie es so vielfach geschieht, vergessen, dass die chemischen Eigenschaften der Körper nicht allein von ihrer Struktur, sondern in noch höherem Grade von der Qualität ihres Baumaterials abhängen. Selbst die allergeringsten Unterschiede in der Beschaffenheit der Bestandteile können, wie vorher an verschiedenen Beispielen gezeigt worden ist, in den chemischen Umsetzungen der Molekel die eingreifendsten Änderungen hervorbringen. Die aus dem chemischen Verhalten auf den Typus der molekularen Struktur oder umgekehrt gezogenen Analogieschlüsse sind also der Natur der Sache nach unzuverlässig und bedürfen stets der strengsten Kontrolle. Diese den Analogieschlüssen an sich anhaftende Unsicherheit mahnt bei der Anwendung physikalischer Methoden ebenfalls zu unausgesetzter Kritik, was wir denn auch hier so weit als möglich berücksichtigt haben. Während aber ein bestimmtes chemisches Reagens auf zwei analoge, jedoch nicht identische Stoffe in sehr verschiedener Weise einwirken und dieselben ganz abweichend verändern kann, besteht der Vorzug der physikalischen und namentlich der spektrochemischen Methode darin, dass eine Veränderung des Materials überhaupt nicht vorgenommen wird. Ein zweiter Vorteil ist der, dass die Qualität der Bestandteile (Radikale) einer Molekel auf die Dichtigkeit des eingeschlossenen Lichtäthers und die hiervon abhängige Refraktion und Dispersion, wie die Erfahrung lehrt, lange nicht in dem Masse von Einfluss ist wie auf die chemischen Umsetzungen. Da diese zum mindesten ebenso sehr qualitativer als konstitutiver Herkunft, die optischen Eigenschaften aber notorisch vorwiegend constitutiven Ursprungs sind[1]), so ist es klar, dass in vielen Fällen

[1]) Wie sich unter anderem ja auch daraus ergiebt, dass gewisse, chemisch ganz belanglose Unterschiede in der blossen Konfiguration der Atome auf die Fortpflanzung polarisierten Lichtes von tief eingreifendem Einfluss sind.

die spektrische Prüfung ein Problem der Struktur zu lösen vermag, in welchem die chemischen Umsetzungen zu keinem entscheidenden Ergebnis führen können.

Dies gilt nun auch gerade in Bezug auf die Salpetersäure, aus deren Bildung und chemischen Umsetzungen man über ihre Konstitution gar nichts erfahren kann. So wird, um noch ein weiteres Beispiel anzuführen, bisher allgemein angenommen, dass die Struktur der Nitrogruppe in den Nitrokohlenwasserstoffen die gleiche ist wie die Struktur des in der Salpetersäure mit dem Hydroxyl vereinigten Restes. Fachgenossen, mit denen ich mich in diesen Untersuchungen beriet, warfen mir ein, dass meine Resultate, nach welchen die Salpetersäure anders konstituiert sei als die Nitrokohlenwasserstoffe, mit der obigen Anschauung nicht übereinstimme.

Aber auf welche Thatsachen stützt sich denn die Annahme einer gleichen Struktur des Nitrokomplexes in der Salpetersäure und in den Nitrokohlenwasserstoffen? Meines Wissens auf keine andere, als auf die Synthese der Nitrokohlenwasserstoffe mittels der Salpetersäure, und dieser Bildungsvorgang ist in der vorliegenden Frage von gar keiner entscheidenden Bedeutung. Es liegt auch hier wieder nichts anderes vor, als eine blanke Hypothese, aus der Strukturschablone durch Analogieschluss konstruiert. Denn dass die Entstehung der Nitrokohlenwasserstoffe mittels Salpetersäure die Identität des Nitrokomplexes in beiden Fällen mit nichten zu beweisen vermag, geht doch schlagend daraus hervor, dass auch die Nitrite befähigt sind, Nitrokohlenwasserstoffe zu bilden, obwohl den letzteren sicherlich nicht der Nitritkomplex $-O-N=O$ zugeschrieben werden kann.

Es lässt sich nun zeigen, dass die hier abgeleiteten Strukturformeln $HO-O-N=O$ für die Salpetersäure und $R-N\langle\!\begin{smallmatrix}O\\O\end{smallmatrix}\!\rangle$ für die Nitrokohlenwasserstoffe nicht die geringsten Schwierigkeiten bieten, um die Entstehung der letzteren Körper aus Kohlenwasserstoffen und Salpetersäure zu deuten, und dass man keineswegs genötigt ist, wie es auf den ersten Blick den Anschein haben möchte, zu irgend welchen Atomwanderungen seine Zuflucht zu nehmen.

Die aromatischen Nitrokohlenwasserstoffe werden bekanntlich schon in der Kälte und mittels konzentrierter Salpetersäure gebildet, die aliphatischen dagegen entstehen aus den Paraffinen nur in der Hitze und mit ganz verdünnter Säure. Die bisher noch fehlende Erklärung dieses Unterschieds ergiebt sich nun ganz einfach auf Grund des Michael-

schen Theorems der Addition und Abspaltung, von welchem wir bereits bei der Formulierung der Synthese der Nitroparaffine mittels Silbernitrit Gebrauch machten.

Man darf nämlich annehmen, dass das Benzol und seine Analogen, als ungesättigte und daher recht reaktionsfähige Körper, sich an die ebenfalls ungesättigte Gruppe $N{=}O$ der Salpetersäure leicht anlagern. Unter nachfolgendem Wasseraustritt wird dann die Nitroverbindung gebildet, und es ist ohne weiteres verständlich, dass diese Reaktion in der aromatischen Reihe sich schon bei gewöhnlicher Temperatur vollzieht. Man kann den Vorgang in verschiedener Weise formulieren, und zwar:

$$HO-O-N{=}O + C_6H_6 = HO-O-\underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{N}}-OH = H_2O + \overbrace{O-\underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{N}}-O}$$

oder:

$$HO-O-N{=}O + C_6H_6 = HO-O-N-O = H_2O + \overbrace{O-N-O}$$

Die Paraffine werden in derselben Weise, nach der ersten Gleichung, reagieren, da sie indessen sehr widerstandsfähig sind, so wird es einer erheblichen Wärmezufuhr bedürfen, bis ihr molekularer Zusammenhalt soweit gelockert ist, dass die Spaltstücke C_nH_{2n+1} und H zur Anlagerung an die Salpetersäure kommen können. Die letztere muss aber in diesem Falle sehr verdünnt sein, weil sonst anstatt einer Nitrierung totale Verbrennung erfolgt.

Auch die Bildung der Nitramine lässt sich sowohl mit der hier abgeleiteten Struktur der Salpetersäure, als mit der wahrscheinlichsten Formel der Nitramine selbst in einfachster Weise erklären, nämlich durch die Gleichung:

$$RR'NH + HO-O-N{=}O = HO-O-N-O = H_2O + RR'N-N.$$
$$\qquad H-N \qquad RR'$$

Es bedarf kaum der Erwähnung, dass auch die Bildung der Nitrite, Hyponitrite und die des Hydroxylamins durch Reduktion der Salze und Ester der Salpetersäure mit der angenommenen Struktur der letzteren durchaus vereinbar ist, und ich wüsste überhaupt keine einzige Umsetzung derselben, welche der hier entwickelten Konstitution hinderlich sein könnte.

Diese ist übrigens schon früher von mehreren Forschern in Betracht gezogen worden, unter Anderen auch von Victor Meyer[1]), dessen Argumente freilich keine Anerkennung gefunden und sich seither auch in der That als nicht entscheidend erwiesen haben[2]).

Ziehen wir nun das Fazit aus diesen Untersuchungen über die Konstitution der Salpetersäure, so ergiebt sich, dass die bekannten chemischen Umsetzungen derselben, da sie mit beliebigen Formeln gleich gut dargestellt werden können, zum Zwecke der Konstitutionsfeststellung samt und sonders unbrauchbar sind. Dagegen werden durch ein schrittweise vergleichendes Studium des spektrochemischen Verhaltens der Salpetersäure der Nitrate, Nitrite, Nitroso- und Nitroverbindungen alle beide der bisher angenommenen, gleich hypothetischen Strukturformeln $HO-N\left\langle\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\rangle$ und $HO-N\left\langle\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right.$ als unhaltbar erwiesen. Zugleich ergiebt sich aber aus diesen Untersuchungen ein anderes Formelbild, welches nicht nur allen optischen Verhältnissen Ausdruck giebt und keiner einzigen chemischen Thatsache widerspricht, sondern auch alle chemischen Reaktionen in einfachster Weise darzustellen gestattet. Es kann nach alledem kein Zweifel sein, dass die hier abgeleitete Strukturformel $HO-O-N=O$ den Vorzug vor den bisher gebräuchlichen verdient.

Zum Schluss drängt sich noch die Frage auf, ob denn die Konstitution der freien, isolierten Salpetersäure überhaupt durch ein festes Strukturbild vollkommen ausdrückbar ist. Denn die Eigenschaften der Salpetersäure sind in mehrfacher Hinsicht höchst eigenartig. Nicht allein

---

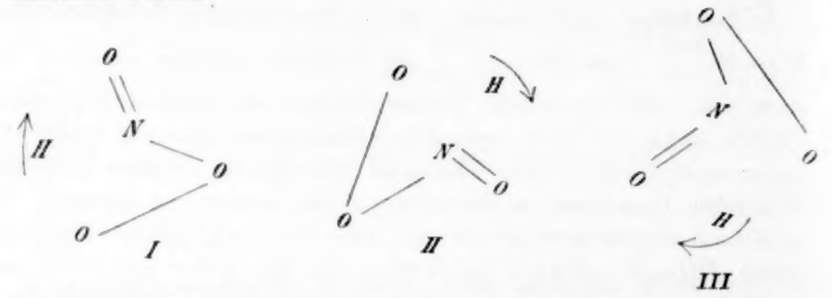
[1]) Lieb. Ann. **171**, 8 (1874).

[2]) Meyer nahm an, dass dem Stickstofftetroxyd die Struktur $O=N-O-O-N=O$ zukomme, und da dieses mit Basen salpetrig- und salpetersaure Salze bildet:

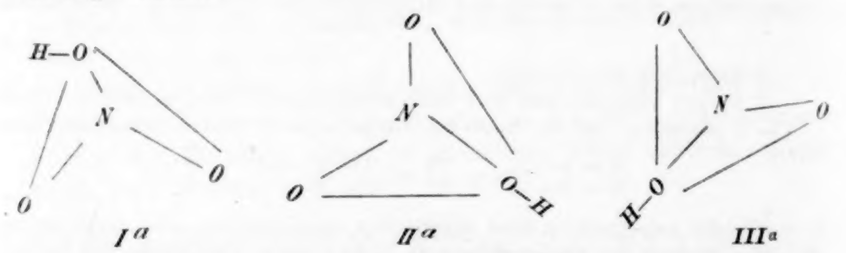
$$\begin{matrix}O=N-O\\O=N-O\end{matrix}\!> + \begin{matrix}H\\OH\end{matrix} = \begin{matrix}O=N-OH\\O=N-O-OH,\end{matrix}$$

so wurde der Salpetersäure diese Konstitution zugeschrieben. Das Argument für die obige Struktur des Stickstofftetroxyds bestand darin, dass dieses mit Amylen $C_5H_{10}N_2O_4$ liefert, welchen Körper Meyer als $C_5H_{10}\!<\!\begin{matrix}O-N=O\\O-N=O\end{matrix}$ betrachtete, weil bei der Reduktion nur Ammoniak erhalten wurde. Bekanntlich ist seither nachgewiesen worden, dass die Amylenverbindung gar nicht die obige Konstitution besitzt, sondern zu den Nitrosonitraten oder sogen. Nitrosaten gehört und nach dem Schema $C_5H_{10}(NO)(NO_3)$ zusammengesetzt ist. Obwohl nun auch diese Konstitution mit der Formel $O=N-O-O-N=O$ des Stickstofftetroxyds in Übereinstimmung wäre, so ist doch die von Meyer herangezogene Reaktion auch mit anderen Formeln, z. B. $O=N-O-NO_2$, vereinbar und kann somit zur eindeutigen Bestimmung der Struktur der Salpetersäure nicht benutzt werden.

ist sie ein sehr labiler, schon unter dem Einfluss des Lichtes sich zersetzender Körper, sondern geradezu ein Unikum in elektrischer Beziehung. Es ist die einzige bekannte Verbindung, welche nicht nur in Lösungen, sondern auch im homogenen Zustande und bei gewöhnlicher Temperatur ein starker Elektrolyt ist, und sie ionisiert auch, unverdünnt, gelöste Salze in ausgiebigster Weise [1]). Diese ganz singulären Eigenschaften legen den Gedanken nahe, dass ein sehr lockerer Zusammenhang nicht allein zwischen den Ionen, sondern auch zwischen den einzelnen Atomen besteht, so dass der Wasserstoff alternierend mit jedem der Sauerstoffatome in zeitweilige Beziehung tritt, wie es folgende Evolutionsphasen darstellen würden:



zwischen welchen man sich in den Umwandlungsstadien ephemere Gebilde vorstellen kann, in denen die supplementären, leicht lösbaren Valenzen des vorübergehend vierwertig auftretenden Sauerstoffs zur Geltung kommen:



Durch eine solche, auf den Wechsel der Sauerstoffvalenz gegründete, zwar nur grob sinnliche, Auffassung würde man sich immerhin ein anschauliches Bild von dem elektrolytischen Verhalten der Salpetersäure machen können und zugleich dieses Verhalten mit den ebenfalls singulären ionisierenden und associierenden Eigenschaften des Wassers in Zusammenhang bringen, welche Eigenschaften ich in ähnlicher Weise,

[1]) E. Bouty, Compt. rend. **106**, 595 (1888); Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) II[1], 706.

durch die Bethätigung potentieller Valenzen des Sauerstoffs, zu deuten versucht habe[1]). Für das übrige physikalische (optische) und chemische Verhalten der Salpetersäure würde die einfache Strukturformel $HO-O-N=O$ ausreichen.

Zusammenfassung.

Im experimentellen Teile dieser Abhandlung sind die spektrischen Konstanten für die charakteristischen Atomgruppen einer grossen Reihe von verschiedenen Klassen zugehörigen Verbindungen abgeleitet worden. Die Mittelwerte der wichtigsten dieser Konstanten und einiger zu Vergleichungen dienenden, welche schon früher bestimmt wurden, sind im folgenden zusammengestellt.

		$\mathfrak{r}_\alpha$	$\mathfrak{r}_{Na}$	$\mathfrak{r}_\gamma-\mathfrak{r}_\alpha$
Molekularer Stickstoff,	Stickstoffatom	—	2·21	—
Ammoniakgas	Stickstoffatom	2·32	2·50	0·07
Hydroxylamin,	Stickstoffatom	2·35	2·51	0·07
Hydrazine,	Stickstoffatom in der Gruppe NH_2	2·32	2·47	0·09
Primäre aliphatische Amine,	Stickstoffatom	2·31	2·45	0·07
Sekundäre aliphatische Amine,	Stickstoffatom	2·60	2·65	0·14
Sekundäre aliphatische Amide,	Stickstoffatom $^{H}N<^{C-}_{CO}$	2·24	2·27	0·09
Tertiäre aliphatische Amine,	Stickstoffatom	2·92	3·00	0·19
Tertiäre aliphatische Amide,	Stickstoffatom $(-C-)_2N-CO$	2·64	2·71	0·20
Dialkylnitrosamine,	Gruppe N_2O	7·93	8·06	0·59
Stickoxydulgas,	N_2O	—	7·58	—
Dialkylnitrosamine,	Gruppe NO	5·33	5·37	0·47
Alkylnitrite,	Nitrosogruppe NO	5·86	5·91	0·34
Stickoxydgas	NO	—	4·47	—
Inkrement der Alkylnitrite gegenüber den Nitroalkylen: $RO-N=O$ — $R-N<^{O}_{O}>$	$(N:O)-(N\cdot O)$	0·77	0·77	·0·08
Inkrement der Diazobindung, im Diazoessigester und Diazobenzolimid	Δ^N	3·38	3·13	0·70
Alkylnitramine, Dialkylnitramine und Alkylnitrourethane	Gruppe N_2O_2	9·81	9·94	0·63
Alkylnitramine, Dialkylnitramine und Alkylnitrourethane	Gruppe NO_2	7·47	7·51	0·52
Nitroalphyle,	Gruppe NO_2	7·16	7·30	0·94
Nitroparaffine,	Gruppe NO_2	6·65	6·72	0·25
Alkylnitrite,	Gruppe NO_2	7·37	7·44	0·33
Alkylnitrate,	Gruppe NO_2	7·55	7·59	0·31
Salpetersäure,	Gruppe NO_2	7·36	7·35	0·29
Alkylnitrate,	Gruppe NO_3	9·02	9·10	0·31
Salpetersäure,	Gruppe NO_3	8·84	8·95	0·30

[1]) Diese Zeitschr. 18, 514 (1895).

Diese spektrischen Äquivalente sind von irgend welchen strukturchemischen Doktrinen unabhängig und werden ihren Wert auch behalten, wenn diese Lehrmeinungen durch andere ersetzt werden sollten.

Das vergleichende Studium des spektrochemischen Verhaltens des Stickstoffs und seiner Verbindungen, mit gleichzeitiger Berücksichtigung der Bildungsweisen und der chemischen Umsetzungen dieser Körper, hat zu Ergebnissen geführt, von denen folgende die wichtigsten sind:

1. Dem Stickstoff im Ammoniak, Hydroxylamin und Hydrazin kommen die nämlichen spektrischen Konstanten zu wie dem Stickstoff in den primären Alkylaminen. Dem entsprechend sind auch die optischen Werte der Amingruppe NH_2 in den aliphatischen Aminen, in allen diese primäre Amingruppe enthaltenden organischen (asymmetrischen) Hydrazinen, im Hydroxylamin und im Ammoniakgas die gleichen wie im Hydrazin.

2. Die spektrischen Konstanten des Stickstoffs sekundärer und tertiärer Amide sind etwas kleiner als diese Konstanten sekundärer und tertiärer Amine; hinsichtlich primärer Amide fehlt noch das Beobachtungsmaterial. Da die tertiären Amine grössere Konstanten aufweisen als sekundäre, und diese grössere als primäre, so ergiebt sich, dass die Oxydation eines mit Stickstoff direkt vereinigten Restes CH_2 zu CO (Übergang von Amin in Amid) einen ähnlichen optischen Effekt ausübt, wie die Verminderung der Anzahl mit dem Stickstoff unmittelbar vereinigter Kohlenstoffatome.

3. Das Stickoxyd zeigt ein geringeres Refraktionsvermögen als die Nitrosogruppe NO in den Dialkylnitrosaminen und Alkylnitriten, was aller Wahrscheinlichkeit nach mit der unvollständigen Bethätigung der Valenz des Stickstoffs im Stickoxyd zusammenhängt.

4. In der Nitrosogruppe der Alkylnitrite ergeben sich für die sogenannte Doppelbindung zwischen Stickstoff und Sauerstoff optische Inkremente, welche denjenigen der Karbonylbindung $C{=}O$ sehr nahe kommen.

5. Der Diazobindung im Diazoessigester und Diazobenzolimid, welche als sogenannte Doppelbindung zwischen den Stickstoffatomen gilt, kommen spektrische Inkremente zu, welche diejenigen der Äthylenbindung, $C{=}C$ noch weit überschreiten.

6. Das Azoxybenzol hat sich als zu den Diazoverbindungen gehörig erwiesen, und man darf ihm die Konstitution:

$$C_6H_5.N \overset{}{\underset{\substack{\| \\ O}}{}} \!\!=\!\!= N.C_6H_5 \quad \text{oder:} \quad C_6H_5.N \equiv N.C_6H_5 \ (\text{beide } N \text{ an } O)$$

zuschreiben.

7. Auch die sogenannten Nitrosacylamine verhalten sich als Diazoverbindungen, denen am wahrscheinlichsten die Struktur $\begin{matrix} R \\ R'.CO \end{matrix}\!\!>\!N{=}N$ (mit O als Brücke zwischen beiden N) zukommen dürfte.

8. Die Alkylnitramine, Dialkylnitramine und Alkylnitrourethane zeigen sowohl in Bezug auf die Gruppe N_2O_2 wie NO_2 annähernd gleiche Konstanten. Die wahrscheinlichste Konstitution für alle diese Körper ist auszudrücken durch eine Kombination von fünfwertigem und dreiwertigem Stickstoff mit ausschliesslich einfach gebundenem Sauerstoff, wie solche durch das Strukturschema $\begin{matrix} x \\ y \end{matrix}\!\!>\!N{-}N$ (mit zwei O-Brücken zwischen beiden N) dargestellt wird, in welchem x und y Alkyle, Acyle oder Wasserstoff sein können.

9. Durch den Vergleich der Nitrokohlenwasserstoffe mit den Alkylnitriten, für welche die Konstitution $RO{-}N{=}O$ angenommen wurde, hat sich die Struktur der erstgenannten Körper zu $R{-}N\!\!<\!\!\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\!\!>$ feststellen lassen, und zwar sowohl für die aliphatischen wie auch für die aromatischen Nitrokohlenwasserstoffe.

Die Metallnitrite dürfen als mit den Alkylnitriten gleich konstituiert betrachtet werden. Für die Synthese der Nitroparaffine mittels der Metallnitrite hat sich eine einfache Erklärung ergeben; ebenso für die Thatsache, dass die aromatischen Kohlenwasserstoffe mit konzentrierter Salpetersäure in der Kälte, die Paraffine dagegen nur mit ganz verdünnter Salpetersäure in der Hitze Nitroverbindungen liefern.

10. Für die freie Salpetrigesäure in Lösungen ist die Formel $HO{-}N{=}O$ unwahrscheinlich, wahrscheinlicher die Zusammensetzung $N(OH)_3$.

11. Für die Salpetersäure, ihre Ester und Salze ist keine der bisher gebräuchlichen Strukturformeln, $XO{-}N\!\!<\!\!\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\!\!>$ oder $XO{-}N\!\!\begin{matrix} {=}O \\ {=}O \end{matrix}$, zulässig. Die den Thatsachen allein entsprechende Konstitution wird durch die Formel $XO{-}O{-}N{=}O$ ausgedrückt. Für die Säure selbst dürfte es als wahrscheinlich anzunehmen sein, dass ein sehr lockeres Molekulargefüge vorliegt, in welchem der Wasserstoff, um den Komplex NO_3 rotierend, mit allen drei Sauerstoffatomen abwechselnd in Beziehung tritt, wie sich durch obige Strukturformel, als Rotationsphase gedacht, ausdrücken lässt.

12. Die Valenzhypothese zeigt ganz besonders bei dem Studium des Stickstoffs und seiner Verbindungen ihre grossen Schwächen. Die landläufige Annahme, nach welcher die Affinität der Atome bei ihrer gegenseitigen Verbindung nur in bestimmten, gegenüber allen Elementen gleichen Rationen (Valenzeinheiten) zur Wirksamkeit kommt, so dass z. B. der Stickstoff ein für allemal nur drei- oder fünfwertig oder mit freien Valenzen auftritt, ist in dieser schematischen Auffassung sicher unzutreffend. Gerade bei den einfachsten Stickstoffverbindungen versagt die auf die Valenzhypothese gegründete Strukturlehre: das Stickoxydul und der molekulare Stickstoff haben überhaupt keine Strukturformel.

Heidelberg, im Februar 1898.

Ueber Elektrostenolyse.

Von

Alfred Coehn.

1. In einer unlängst erschienenen Arbeit: „Über ein Gesetz der Elektrizitätserregung“[1]), wurde als das Gesetz der Spannungsreihe für Nichtleiter der Satz erkannt: Bei der Berührung zweier Dielektrika ladet sich der Stoff mit höherer Dielektrizitätskonstante positiv gegen den Stoff mit niederer Dielektrizitätskonstante.

Als eine besonders geeignete Anordnung zur Untersuchung der Elektrizitätserregung, welche sich bei der Berührung fester mit flüssigen Nichtleitern ausbildet, erwies sich das Phänomen der elektrischen Überführung in Kapillaren. Und zwar auf Grundlage der Deutung, welche Helmholtz von dieser — eingehend von G. Wiedemann und Quincke untersuchten — Erscheinung gegeben hat. Bei Berührung der heterogenen Substanzen bildet sich eine elektrische Doppelschicht aus, deren einer Teil in den festen, deren anderer Teil in den flüssigen Stoff fällt. Führt man in die Enden der Kapillare Elektroden ein, so wird — je nachdem die positive oder negative Ladung der Flüssigkeit, dem beweglichen Teil der Doppelschicht, angehört — diese von der negativen oder positiven Elektrode angezogen. Und die Flüssigkeit wird als Ganzes zu dieser Elektrode hinwandern, vorausgesetzt, dass die Kapillare so eng ist, dass die mittleren Teile durch Reibung von der geladenen Wandschicht mitgezogen werden.

2. Das Verhalten dielektrischer Flüssigkeiten ist in der genannten Arbeit beschrieben worden. Es soll nunmehr untersucht werden, von welchem Einfluss die an der Grenzschicht haftende Ladung auf Ionen sein muss, welche sich im Inneren der Flüssigkeit befinden. Um für die Verteilung der Ladungen ein Bild zu brauchen, so ist sie hier ähnlich wie bei dem von Maxwell häufig zitierten Eiseimer-Versuch Faradays. Auf der Platte eines Elektroskops befindet sich ein fast geschlossenes Metallgefäss. Wird in dasselbe eine gerade Anzahl Hollundermarkkugeln eingeführt, von denen die Hälfte positiv, die andere Hälfte negativ elektrisiert ist, so bleibt dieser Vorgang auf das Elektroskop ohne

---

[1]) Wied. Ann. **64**, 217 (1898).

Wirkung. Wird nun aber auch das Gefäss geladen, etwa negativ, so erfolgt eine Wirkung auch auf die geladenen Teile im Inneren in dem Sinne, dass die positiven Kugeln zur Wand hin, die negativen entgegengesetzt gerichtet werden.

Wasser wird — entsprechend seiner hohen Dielektrizitätskonstante — bei der Berührung mit allen Stoffen positiv, die Wand der Kapillaren also negativ. Um der Vorstellung einen Anhalt zu geben, denke man sich ein Becherglas, in welches ein Probierrohr gesenkt ist, im Boden des Rohres einen Sprung und ausserhalb und innerhalb die Elektroden. So lange die beiden Teile der Doppelschicht in der durch den Sprung gebildeten Kapillare aneinander ruhen, können sie nach aussen hin keine Wirkung ausüben. Erfolgt aber bei genügend hoher Potentialdifferenz der eingeführten Elektroden eine minimale Verschiebung des flüssigen — positiven — Teiles aus der Kapillare, so können die elektrostatischen Ladungen auf die vorhandenen Ionen nicht mehr ohne Wirkung sein. Befände sich ein Metallsalz, etwa Kupfersulfat in Lösung, so würden die $Cu^{\cdot}$ von der Glaswand angezogen, die $SO_4{}'$ abgestossen werden. Es ist aber klar, dass dies zu einer sichtbaren Abscheidung von Kupfer nicht führen kann. Die den Ionen anhaftenden Elektrizitätsmengen sind so beträchtlich, dass die durch die Reibung erzeugten geringen Mengen freier Elektrizität nicht ausreichen, eine solche Zahl von Ionen zu neutralisieren, welche eine wahrnehmbare Menge von Kupfermolekülen zu bilden vermögen.

Ferner wird die Abscheidung irgend beträchtlicher Mengen von metallischem Kupfer dadurch verhindert, dass dazu auch die Neutralisation der SO_4-Ionen erforderlich ist. Diese aber kann nur erfolgen an der entsprechenden positiven elektrostatischen Ladung des Wassers, indem sich etwa Schwefelsäure bildet, und neutraler Sauerstoff gelöst bleibt. Wir werden von beiden Vorgängen nichts wahrnehmen können. Die konsequente Anwendung aber unserer Anschauungen von dem Vorhandensein freier Ionen einerseits und einer elektrostatischen Doppelschicht, deren Teile zur Trennung gelangen, andererseits führt zu dem Schlusse, dass beide Vorgänge, wenn auch in minimaler Menge, stattfinden müssen.

Noch ein weiterer Grund ist vorhanden, weshalb die geringe Spur von Kupfer, die sich in dem Spalt gebildet hätte, nicht zur sichtbaren Menge werden kann. Sie würde — so gering sie auch sein mag — einen Zwischenleiter bilden mit anodischem und kathodischem Ende, würde daher an der einen Seite so viel abnehmen, wie sie an der anderen Seite zunimmt.

3. Mit dieser letzten Erkenntnis aber zeigt sich zugleich eine Möglichkeit, die oben gezogene Folgerung, dass sich eine minimale Menge Metall an der Glaswand abscheiden müsse, dadurch zu bestätigen, dass wir die Ursache, welche das Weiterwachsen hindert, beseitigen. Ein metallischer Mittelleiter nimmt an Gewicht zu, wenn die Abscheidung am kathodischen Ende die Auflösung am anodischen Ende überwiegt. Es bedarf also lediglich der Erfüllung dieser einen Bedingung, damit die Metallabscheidung an der Kapillare wahrnehmbar wird.

Herr Braun hat vor einiger Zeit eine Reihe von „Beobachtungen über Elektrolyse" beschrieben[1]), Er bringt in der Weise, wie oben angedeutet, in eine Salzlösung ein mit der gleichen Lösung gefülltes Glasrohr, in dessen Boden ein feiner Riss gemacht ist. Innerhalb und ausserhalb des Rohres befinden sich die Elektroden. In einer Anzahl von Fällen tritt an dem Spalt Metallabscheidung auf. Herr Braun giebt dieser Erscheinung den Namen Elektrostenolyse.

Von den untersuchten Salzen ergeben nach Herrn Brauns Zusammenstellung[2]) Stenolyse: Silbernitrat, Bleiacetat, Bleinitrat, Goldchlorid, Kobaltnitrat, Palladiumnitrat, Platinchlorid, Eisensulfat, Thalliumsulfat.

Keine Wirkung wurde gefunden bei Salzen von Nickel, Zink, Kupfer (ausgenommen Kupferchlorür), Wismut, verschiedenen Lösungen von Alkalimetallen, Schwefelsäure und Salzsäure. Bei den Säuren und Alkalimetallen war statt der Metallabscheidung Gasentwicklung am Spalt erwartet worden.

Als charakteristisches Merkmal gegenüber anderen elektrolytischen Vorgängen führt Herr Braun noch an, dass zum Eintreten der Erscheinung stets eine bestimmte Potentialdifferenz erforderlich war. Unterhalb derselben konnte der am Galvanometer gemessene Strom stundenlang durch den Spalt gehen, ohne dass Stenolyse auftrat[3]). Beim Überschreiten der bestimmten Potentialdifferenz trat die Erscheinung sofort deutlich auf. Ein befriedigender Deutungsversuch für die Erscheinung konnte nicht gegeben werden[4]). An einen solchen ist neben der Forde-

---

[1]) Wied. Ann. **42**, 450 (1891); **44**, 473 (1891).

[2]) loc. cit. **44**, 474.

[3]) loc. cit. **44**, 473.

[4]) Vergl. diese Zeitschr. **9**, 383 (Referat) (1892). Auch die Bemerkung von Drude (Physik des Äthers, S. 519. 1894), der in dem Vorgang der Stenolyse einen Beleg dafür sieht, dass sich „thatsächlich für sehr kleine Volumina andere physikalische Eigenschaften ergeben, als für grössere", dürfte wohl nicht geeignet sein, zu einer Aufklärung des Vorgangs zu führen.

rung, dass er die vorhandenen Erscheinungen zusammenfassend an Bekanntes anknüpft, die weitere Forderung zu stellen, dass er für jede Lösung die Voraussage gestattet, ob darin Stenolyse auftritt oder nicht.

4. Nach dem oben Dargelegten muss eine minimale Metallabscheidung in allen Fällen eintreten, sobald die angewandte Potentialdifferenz ausreicht, eine Trennung der elektrostatischen Doppelschicht zu bewirken. Selbstverständlich kann es sich wie bei der gewöhnlichen Elektrolyse auch hier nur um Metalle handeln, welche nicht das Lösungsmittel zersetzen. Denn wenn auch auf die Ionen der Säuren und wasserzersetzenden Metalle die elektrostatische Anziehung wirkt, so kann es doch darin zur Ausbildung des den Vorgang der Abscheidung weiter führenden Zwischenleiters nicht kommen. Als Bedingung dafür, dass ein solcher wächst, war gefunden worden, dass der Kathodenzunahme keine oder eine geringere Anodenabnahme gegenüberstehen müsse. Das trifft aber zu:

a. Wenn das negative Radikal das abgeschiedene Metall nicht angreift.

b. Im Falle der Bildung von unlöslichen Verbindungen, insbesondere Superoxyden an der Anode.

c. Bei Oxydulsalzen, deren negatives Ion auf die Lösung unter Bildung einer höheren Oxydationsstufe einwirken kann.

Der hieran zu knüpfenden Diskussion der Versuche von Herrn Braun sei vorausgeschickt, dass sich in allen Fällen, die wiederholt wurden, die erwartete Bestätigung seiner Beobachtungen ergab.

Bei Platinsalzen erhielt Herr Braun stets Stenolyse. (a) Sowohl bei Platinchlorid, wie bei Natriumplatinchlorid und mit Chlornatrium versetztem Natriumplatinchlorid.

Goldchlorid ergab Stenolyse (a).

Ferner Bleiacetat und Bleinitrat (b).

Ebenso Silbernitrat, wenn kein Zusatz von Salpetersäure gegeben wurde (b). Die Superoxydbildung erfolgt bei der hohen, im Spalt vorhandenen Stromdichte. Auch Acetat und Sulfat, schwerlösliche Verbindungen, in welchen eine Silberanode nicht äquivalent aufgelöst wird (b). Ferner Chlorsilber in Ammoniak. Die Silberabscheidung am Spalt muss dagegen ausbleiben in einer Lösung, welche die Anode äquivalent löst: Im Cyansilbercyankalium fand Herr Braun keine Stenolyse. Man erkennt, dass ein Anlass für die auch von Ostwald[1]) in Zweifel ge-

[1]) loc. cit. **9**, 383 (1892).

zogene Folgerung über Konstitutionsunterschiede bei Natriumplatinchlorid und Cyansilbercyankalium auf Grund ihres verschiedenen Verhaltens bei der Stenolyse nicht vorliegt. Ob die Metallabscheidung „primär" oder „sekundär" erfolgt, ist völlig belanglos.

Für Mangansulfat fand Herr Braun kein Resultat. Er hatte ein solches vermutet, da ihm nach den Versuchen mit Blei und Silber Superoxydbildung mit dem Vorgange in Zusammenhang zu stehen schien. Mangan gehört aber als wasserzersetzendes Metall zu den von vorn herein ausgeschlossenen.

Man könnte vielleicht auf den Gedanken kommen, dass beim Mangan Stenolyse in der Weise denkbar wäre, dass zuerst sich nicht ein Metallmolekül, sondern ein MnO_2 abschiede. Auch dieses könnte einen Mittelleiter bilden, dessen anodische Seite durch fortgesetzte MnO_2-Bildung wachsen würde, während an der kathodischen Seite eine Reduktion eintreten könnte. Es ist aber zu berücksichtigen, dass die Glaswand negativ geladen ist, dass sie also auf die MnO_2-Ionen gerade abstossend und nur auf die positiven Ionen anziehend wirken muss.

Palladiumnitrat ergab Abscheidung im Spalt, von der es aber nicht sicher schien, ob sie aus Metall bestand. Da sich aber aus Palladiumnitrat Metall und Superoxyd zugleich abscheiden [1], so ist die Stenolyse darin unzweifelhaft (b).

Wismut hatte kein Resultat ergeben, was daher rührt, dass aus den angewendeten Lösungen sich nicht Metall und Superoxyd gleichzeitig bilden.

Dagegen ergab Thallium, entsprechend seiner Eigenschaft gleichzeitig als Metall und Superoxyd auszufallen [2], Stenolyse (b).

Bei Zinksalzen ist kein Resultat zu erwarten und keines erhalten worden.

Von Kupfersalzen ergab Kupfersulfat nichts, ebenso wenig Kupfernitrat. Dagegen trat Stenolyse in einer Kupferchlorürlösung ein. Das abgeschiedene Chlor löst hier bei grosser Stromdichte, mit welcher bei den Versuchen immer zu rechnen ist, nicht die Anode, sondern oxydiert die Lösung zu Kupferchlorid (c).

Ähnlich liegt der Fall bei Eisen. Eisenchlorid konnte kein Resultat ergeben, wohl aber Eisenoxydulsulfat, in welchem nicht die Eisenanode gelöst, sondern das höhere Sulfat gebildet wird (c).

Am merkwürdigsten erschien das entgegengesetzte Verhalten von Kobalt- und Nickelsalzen. Kobaltsalze ergaben Stenolyse, Nickelsalze

[1] Neumann, Analytische Elektrolyse der Metalle. S. 153. 1897.

[2] Neumann, loc. cit. 154.

nicht. Dies deutete, da hier nur der zweite Fall (b) zutreffen kann, auf ein völlig verschiedenes Verhalten bei der Superoxydbildung. Es wurde also eine Reihe von neutralen Salzen beider Metalle elektrolysiert, und da zeigte sich das Resultat, dass unter den verschiedensten Bedingungen nur Kobaltsalze Oxydabscheidung an der Anode ergaben. Über die in Anknüpfung an dieses Verhalten angestellten Versuche zur Trennung der beiden Metalle soll an anderer Stelle berichtet werden. Es ist vielleicht nicht ohne Interesse, dass man in der Lage ist, aus der Erkenntnis der Bedingungen eines so abseits liegenden physikalischen Phänomens, wie es die Stenolyse ist, die Grundlagen für eine chemische Trennungsmethode herzuleiten.

Es sei gestattet, die beiden Punkte noch einmal hervorzuheben, welche als bestimmend für den Vorgang der Elektrostenolyse anzusehen sind.

Die Abscheidung des ersten Metallmoleküls erfolgt durch die elektrostatische Ladung der Glaswand, sobald die Potentialdifferenz der Elektroden zur Trennung der Doppelschicht zwischen Glaswand und Flüssigkeit ausreicht.

Das Weiterwachsen geschieht, wenn die Abscheidung am kathodischen Ende gegenüber der Auflösung am anodischen Ende überwiegt.

Göttingen, Institut für physik. Chemie, im Februar 1898.

Ueber die Okklusion von Sauerstoff und Wasserstoff durch Platinschwarz. II.

Von

Ludwig Mond, Ph. D., F. R. S., **William Ramsay**, Ph. D., F. R. S.
und **John Shields**, D. Sc., Ph. D.

(**Mit 4 Figuren im Text.**)

Inhalt:

I. Einleitung.

In einer früheren Abhandlung (Phil. Trans. **186**, 657—693. 1895)[1]) teilten wir die Ergebnisse einiger Versuche über die Absorption von Sauerstoff und Wasserstoff durch Platinschwarz mit und zeigten, dass frisch bereitetes Platinschwarz stets eine gewisse Menge Sauerstoff enthält. Die meisten der von uns untersuchten Proben enthielten ungefähr 100 Volumina oder 0·66 % Sauerstoff, welcher nur durch Erhitzen im luftleeren Raum bei dunkler Rotglut vollständig entfernt werden kann; und obwohl man einen grossen Teil des gesamten Sauerstoffs schon bei etwa 400° austreiben kann, so ist die Substanz, welche hinterher zurückbleibt, nicht mehr Platinschwarz, sondern Platinschwamm, welcher viel geringere Absorptionsfähigkeit für Gase hat.

Wenn Wasserstoff mit Platinschwarz, welches x Volumina Sauerstoff enthält, in Berührung gebracht wird, so werden $2x$ Volumina in Wasser verwandelt, und nur der Rest des absorbierten Gases, welcher im allgemeinen ungefähr 100 Volumina beträgt, wird wirklich absorbiert. Die bei der Absorption von Wasserstoff durch Platinschwarz entwickelte Wärme ist von Berthelot (Ann. de Chim. et de Phys. **30**, 519. 1883) und von Favre (Compt. rend. **77**, 649; **78**, 1257) gemessen worden, aber wir haben bereits betont (loc. cit. 693), dass wir von den Resultaten dieser Forscher nicht befriedigt sind, da ja die Verbindungswärme des Wasserstoffs mit dem Sauerstoff — welcher schon von Anbeginn im Platinschwarz existierte — ebenfalls in dieser Messung enthalten

[1]) Diese Zeitschr. **19**, 25 (1896).

ist. Bei unseren Versuchen, die Frage zu beantworten, ob die Absorption der Gase durch Metalle ein chemischer oder physikalischer Vorgang ist, bestimmten wir auch die Änderungen der Wärmetönung, welche bei der Absorption von Wasserstoff und Sauerstoff durch Platinschwarz auftritt. Abgesehen von dem eigentlichen Zweck der Untersuchung sind die von uns erhaltenen Resultate — welche wir hiermit der Öffentlichkeit unterbreiten — von Wichtigkeit für manche elektrische Versuche, wo Platin oder platinierte Elektroden verwendet werden. Die hier vorliegende Abhandlung enthält zugleich eine Mitteilung über das Verhalten verschiedener anderer Gase gegen Platinschwarz, nebst einigen theoretischen Betrachtungen über die Absorption von Sauerstoff.

II. Die Wärmetönung bei der Absorption von Wasserstoff durch Platinschwarz.

Bei den Versuchen, die Wärmeentwicklung bei der Absorption von Wasserstoff durch Platinschwarz zu bestimmen, konnten wir verschiedene Wege einschlagen. Der erste von diesen, nämlich reines Platinschwarz herzustellen und dieses nachträglich im Kalorimeter mit Wasserstoff zu behandeln, musste aufgegeben werden, da wir bis heute nicht im stande sind, diese Substanz frei von eingeschlossenen Gasen zu erhalten. Eine zweite mögliche Methode war die, Platinschwarz, so wie wir es bekamen, d. h. Platinschwarz, welches Sauerstoff, geringe Mengen von Kohlendioxyd und die gewöhnlichen Spuren von anderen Substanzen[1]) enthält, mit Wasserstoff zu behandeln und eine Korrektion für die Wärmetönung bei der Wasserbildung anzubringen. Diese Methode hat indessen zwei Nachteile; erstens ist die Korrektion für die Bildungswärme des Wassers viel grösser, als die zu messende Konstante, und zweitens ist es sehr schwer, die Menge des Sauerstoffs in jeder zu untersuchenden Probe zu bestimmen. Bei den Versuchen, Sauerstoff durch Erhitzen im luftleeren Raum zu entfernen, erhielten wir Platinschwamm, welcher verhältnismässig nur geringe Mengen von Wasserstoff absorbiert.

Wie wir in Abschnitt III zeigen werden, erweist sich das Entfernen von Sauerstoff auf chemischem Wege, ohne das Eindringen schädlicher Substanzen, als nicht gut ausführbar, und so blieb uns nur der dritte Weg offen. Dieser besteht darin, dass Platinschwarz mit Wasserstoff

[1]) Hauptsächlich Oxyde des Stickstoffs, welche beim Auflösen von Platin in Königswasser entstehen, und welche nur durch wiederholtes Eindampfen mit Wasser und dann Salzsäure zerstört werden können.

von Atmosphärendruck vollständig gesättigt wird, dieser Wasserstoff mit Hilfe der Pumpe, bei so hoher Temperatur, als das Platinschwarz noch vertragen kann (184°), ohne in Schwamm verwandelt zu werden, ausgepumpt und endlich von neuem im Kalorimeter mit Wasserstoff vollständig beladen wird. Auf diese Weise verwandelt der Wasserstoff allen Sauerstoff — der zuvor im Platinschwarz vorhanden war — in Wasser (welcher zum grössten Teil nachträglich entfernt wird) und reagiert ebenfalls vollständig auf die Oxyde des Stickstoffs oder die anderen Verunreinigungen, bevor die wahre Absorptionswärme des Wasserstoffs im Kalorimeter gemessen wird. Wir glauben, dass der einzige Einwand, der gegen diese Methode der Bestimmung der Absorption erhoben werden kann, mit einer Behauptung von Berthelot[1]) in Verbindung steht, dass zwei bestimmte Verbindungen von Platin und Wasserstoff existieren, nämlich $Pt_{30}H_2$ und $Pt_{30}H_3$, entsprechend den Mengen von Wasserstoff, welche aus Platinschwarz im luftleeren Raum bei zwei verschiedenen Temperaturen entfernt werden können, und entsprechend den zwei verschiedenen Absorptionswärmen. Favre[2]) hat ebenfalls beobachtet, dass wenn Wasserstoff allmählich jedesmal in kleinen Mengen zu Platinschwarz hinzutritt, die per Gramm absorbierten Wasserstoffs entwickelte Wärme kleiner und kleiner wurde. Unsere Versuche werden zeigen, dass die Absorptionswärme von 1 g Wasserstoff für den Teil des Wasserstoffs, welcher bei Zimmertemperatur aus Platin — das mit Wasserstoff von Atmosphärendruck gesättigt ist — ausgepumpt werden kann, die gleiche ist, wie für den Anteil, welcher erst im luftleeren Raum bei 184° entfernt werden kann. Wir glauben infolgedessen, dass die Resultate von Berthelot und Favre der Thatsache zuzuschreiben sind, dass die Proben von Platinschwarz, mit denen sie experimentierten, Sauerstoff enthielten.

Nachdem wir so in grossen Zügen die von uns benutzte Methode zur Bestimmung der Absorptionswärme von Wasserstoff durch Platinschwarz mitgeteilt haben, wollen wir jetzt den verwendeten Apparat beschreiben.

Im Anfang unserer Untersuchung fanden wir, dass, obgleich der grösste Teil des Wasserstoffs, resp. Sauerstoffs von Platinschwarz fast momentan absorbiert wird, eine langsame Absorption noch auf Stunden hinaus erfolgt. Infolgedessen zogen wir es vor, ein Bunsensches Eiskalorimeter, an Stelle eines gewöhnlichen Wasserkalorimeters zu benutzen, welch letzteres die besten Resultate nur bei nahezu

[1]) loc. cit. [2]) loc. cit.

momentanen Reaktionen giebt. Wir glauben, dass wegen der Schwierigkeit, reinen Schnee zu erhalten, das Eiskalorimeter viel zu wenig benutzt wird; aber durch Anwendung eines Vorschlages von Professor C. V. Boys [1]), waren wir im stande, sehr befriedigende Resultate zu erhalten. Das Eiskalorimeter selbst, *L*, welches genügend gross war, um das Versuchsrohr *D* aufzunehmen, war von einem Luftmantel *J* umgeben und das Ganze in drei konzentrischen Cylindern aufgehängt, Fig. 1. Die Cylinder selbst mit ihren Abflussröhren waren in einen grossen viereckigen Kasten eingesenkt und der Zwischenraum zwischen dem äussersten Cylinder und dem Kasten mit Watte ausgefüllt.

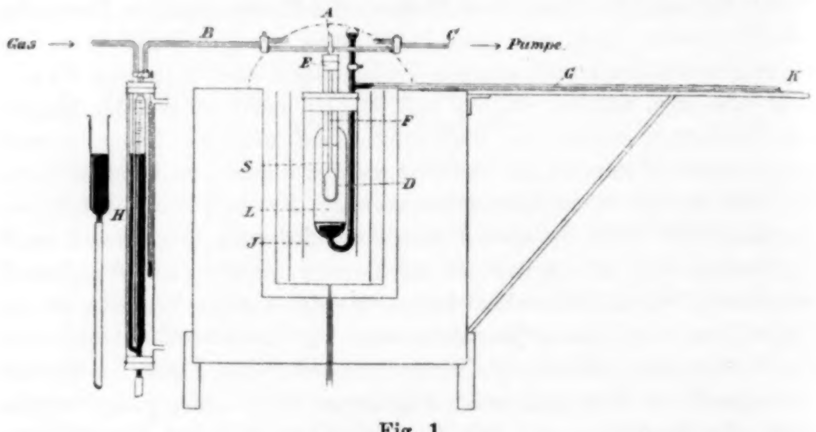


Fig. 1.

Das Innere der Cylinder war mit zerkleinertem, norwegischem Eis ausgefüllt und auch von aussen so aufgehäuft, dass der ganze vorstehende Teil des Versuchsrohrs mit Eis bedeckt war. Die Funktion des Luftmantels besteht darin, dass er einen zu raschen Wärmeaustausch zwischen dem Kalorimeter, welches genau bei 0° sein muss, und dem schmelzenden Eis verringert; je nachdem das Eis mehr oder weniger verunreinigt ist, hat es stets einen niedrigeren Schmelzpunkt als reines Eis. Das Kalorimeter wurde in der gewöhnlichen Weise mit ausgekochtem, destilliertem Wasser gefüllt, in den unteren Teil etwas Quecksilber gebracht und das Trichterrohr mit Glashahn und seitlicher Kapillare angeschmolzen. Um die Eisschicht auf der Aussenseite des inneren Kalorimeterrohrs zu erzeugen, wurde das Ganze auf 0° abgekühlt und etwas festes Kohlendioxyd hineingebracht. Dadurch entstand lokal eine starke Unterkühlung, und es schieden sich infolgedessen einige Eiskrystalle

[1]) Phil. Mag. **24**, 214 (1887).

aus[1]). Wir liessen dann den Eismantel durch Hineinbringen von Äther in das innere Rohr und Durchblasen von Luft auf das gewünschte Mass wachsen. Endlich wurde eine genügende Menge von Salzlösung, *S*, die auf 0° abgekühlt war, in das innere Rohr gebracht, so dass die Lösung das eingesenkte Versuchsrohr vollständig und einen grossen Teil des Halses bedeckte; es wurde auch dafür Sorge getragen, dass die Oberfläche der Salzlösung 3—4 cm unter der höchsten Stelle des Eismantels war, so dass der grösste Teil der von der Lösung ausgestrahlten Wärme vom Eismantel aufgefangen wurde. Die Menge des in den Apparat ein- oder aus dem Apparat austretenden Quecksilbers wurde nicht durch Wägen, sondern aus der Verschiebung des Meniskus in der Kapillarröhre bestimmt, weil auf diese Weise das Fortschreiten der Reaktion leicht in jedem einzelnen Moment beobachtet werden kann. Vor Fehlern durch „Hängenbleiben" des Quecksilbers kann man sich durch zeitweises Anklopfen bewahren. Die Kapillare (Fig. 1) war aus einer grösseren Menge besonders ausgesucht. Bei einer Länge von über 1 m war ihr Durchschnittsinhalt 0·0001196 ccm per mm, und die Abweichungen über den Durchschnittsgehalt bei zehn Punkten ihrer Länge waren beziehungsweise + 9, + 17, + 6, — 1, + 4, — 11, — 16, — 1, + 1, — 7 Einheiten der letzten Stelle. Für die Übersetzung der Millimeter Quecksilberausschlag in Wärmeeinheiten haben wir Dietericis[2]) Wert angenommen, dass nämlich 1 g-Kalorie einer Verdrängung von 0·01544 g Quecksilber entspricht; und deshalb repräsentiert eine Verschiebung von 1 mm in der von uns angewendeten Röhre 0·1053 g-Kalorien oder 0·001053 grosse Kalorien, welche letztere Grösse in dieser Abhandlung durch K. bezeichnet wird.

Bevor wir das Kalorimeter für unsere Experimente in Gebrauch nahmen, wurden die spezifischen Wärmen von reinem Blei und Zink bestimmt, um die Gewissheit zu haben, dass alles in guter Ordnung war. Die Werte, welche wir fanden, waren folgende:

Spezifische Wärme von Blei	**0·0299**	zwischen	0°	und	38°
Spring fand	0·0305	„	17	„	108
	0·03195	„	13	„	197
	0·03437	„	16	„	292
Spezifische Wärme von Zink	**0·09312**	„	0°	und	15·8°
Kopp fand	0·0932	Temperaturintervall nicht angegeben.			
Bunsen fand	0·0935				
Schüller und Wartha fanden	0·0939				

[1]) Wenn diese Vorsichtsmassregel nicht angewendet wird, kann das Wasser mehrere Grade unter 0° abgekühlt werden, und wenn sich dann Eis zu bilden anfängt, so geht das so rapid vor sich, dass der Apparat gesprengt werden kann.

[2]) Wied. Ann. **37**, 499 (1889).

Die Zahlen, die wir finden, sind niedriger, als die von anderen Beobachtern, aber die Abweichungen sind wenigstens für Blei dem zu erwartenden Sinn, weil die Bestimmung bei einer niedrigeren Temperatur gemacht wurde.

Nachdem wir uns überzeugt hatten, dass das Instrument korrekte Resultate giebt, wurde ein Versuchsrohr in der Form, wie es Fig. 1 zeigt, hergestellt. Es bestand aus einer Kugel *D*, in welche das Platinschwarz kommt, und welche zugleich mit einem Teil der Röhre in die Salzlösung eingetaucht wird, die sich in der inneren Röhre des Kalorimeters befindet. Die Verbindung zwischen der Kugel und dem System der Hähne und Kapillaren, die über dem Kalorimeter hervorragen, wurde mittels einer Röhre *F* hergestellt, die nur gerade hinreichend weit ist, um die Einführung von Platinschwarz zuzulassen. Wenn das Versuchsrohr in richtiger Stellung ist, wird die Öffnung der inneren Röhre des Kalorimeters durch den Gummipfropfen *E* verschlossen. Dann wurde eine gewogene Menge von Platinschwarz hineingebracht, und bevor man den Apparat in dem Kalorimeter endgültig fixiert, wurde die Röhre *F* bei dem Punkte *A* zugeschmolzen. Die Röhre *B* wurde nun mit einer Gasbürette verbunden, während *C* mit der Pumpe verbunden wurde.

Durch Füllen der Röhre mit trockner Luft von bekannter Temperatur und Druck, nachheriges Auspumpen und erneutes Messen des Luftvolumens bei derselben Temperatur und Druck wurde der Inhalt der Röhre bestimmt.

Das Platinschwarz wurde jetzt mit Wasserstoff von Atmosphärendruck vollständig gesättigt. Nachdem die Röhre so einen Tag gestanden hatte, wurde sie in Anilindampf von 184° gebracht und mit der Pumpe verbunden; durch Auspumpen entfernten wir den überschüssigen Wasserstoff, dann den Wasserstoff und das Wasser, welche bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum entfernt werden können, und endlich denjenigen Anteil, der bei 174° abgegeben wird. Beide Hähne wurden jetzt geschlossen, die evakuierte Röhre von der Pumpe abgeschnitten, auf 0° abgekühlt und in das Kalorimeter gebracht. In dieser Lage wurde die Röhre wieder mit dem Wasserstoffapparat und der Pumpe verbunden. Nachdem Gleichgewicht eingetreten war, liessen wir Wasserstoff aus einer Gasbürette hinzutreten und notierten von Zeit zu Zeit die Verschiebung der Quecksilbermeniskus in der seitlichen Kapillare *G*, bis wir annehmen konnten, dass wieder Gleichgewicht eingetreten war. Der Meniskus in der Kapillare bleibt fast nie an einem Punkt, einerlei ob ein Versuch im Gange ist oder nicht. Dies ist eine Folge des langsamen Schmelzens des Eises, resp. Frierens des Wassers

im Kalorimeter. Wenn zum erstenmal Eis im Kalorimeter erzeugt ist, muss der ganze Apparat mehrere Tage stehen, bevor sich ein vollständiges Gleichgewicht zwischen dem Wasser und dem Eis herstellt. Durch zufällige Umstände, wie Atmosphärendruck etc., betrug die normale Verschiebung des Meniskus manchmal bis zu mehreren mm per Stunde; wir stellten jedoch nur dann Versuche an, wenn die normale Verschiebung weniger als 1 oder 2 mm betrug. Bei den meisten unserer Versuche betrug die Verschiebung weniger als 1 mm per Stunde.

Nach dem Hinzutritt des Wasserstoffs blieb die „normale" Verschiebung des Meniskus nicht die frühere, weil selbst nach 3 oder 4 Stunden noch eine langsame Absorption von Wasserstoff stattfindet. Wir umgingen diese Schwierigkeit auf folgende Weise: Nachdem die letzte Stellung des Meniskus abgelesen war, wurde unmittelbar darauf das Volumen des verbrauchten Wasserstoffs notiert. Durch Abzug des Volumens, welches zum Füllen der Versuchsröhre bei 0° nötig war (die ganze Röhre und die Hähne waren mit schmelzendem Eis umgeben), wurde die zur Zeit der letzten Meniskusablesung absorbierte Wasserstoffmenge bestimmt. Die schliessliche Wasserstoffabsorption war in der That sehr schwach, und durch Eintragen der gemessenen Werte in ein Koordinatensystem (vergl. Fig. 2) konnte der wirkliche Kalorimeterausschlag bestimmt werden.

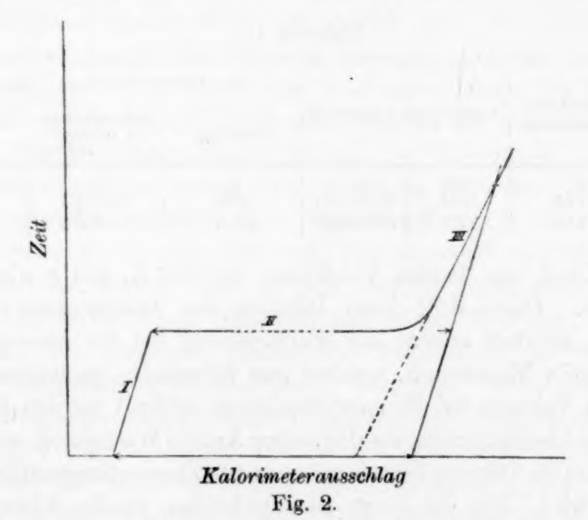


Fig. 2.

Der Teil I der Kurve repräsentiert die „normale" Verschiebung vor Zutritt des Wasserstoffs. Der horizontale Teil II, von dem ein grosses Stück fortgelassen ist, zeigt die grosse Verschiebung des Meniskus,

welche der Absorption der Hauptmenge des Wasserstoffs, während der ersten 10—15 Minuten entspricht. Die Kurve wendet sich dann nach oben, III, wird aber nie vollständig parallel zum ersten Teil der Kurve, da eine sehr schwache Absorption weiter fortdauert. Anstatt eine Tangente zu III zu führen, was sicherlich falsch wäre, kann man eine bessere Annäherung an den wahren Ausschlag dadurch erhalten, dass man durch den letzten beobachteten Punkt, für den auch das absorbierte Wasserstoffvolumen bestimmt war, eine Parallele zu I zieht.

Blinde Versuche zeigten uns, dass das Hineinströmen der verhältnismässig kleinen Gasmengen aus der Bürette in das evakuierte Rohr keine merklichen Ausschläge verursachte.

Wir machten einige Vorversuche mit kleinen Mengen Platinschwarz. Wegen der Schwierigkeit, die Ausschläge des Kalorimeters und die Menge des absorbierten Wasserstoffs genügend genau zu messen, waren jedoch die Resultate unbefriedigend. Um diese Schwierigkeit zu umgehen, stellten wir Versuche mit einer längeren Skala und so viel Platinschwarz an, als bequem in das Versuchsrohr passte. Die Resultate dieser Versuche sind in Tabelle I zusammengestellt. Nach Versuch I wurde die Röhre aus dem Kalorimeter genommen, bei 184° von neuem ausgepumpt, in das Kalorimeter gebracht und dann erst von neuem mit dem Wasserstoffapparat in Verbindung gebracht.

Tabelle 1.

Versuch	Verwendetes Platinschwarz	Absorbierter Wasserstoff		Entwickelte Wärme		Pro g absorbierten Wasserstoffs entwickelte Wärme
				Ausschlag	Wärmetönung in Kalorim. 1 K. = 100 cal.	
	g	ccm	g	g	K.	K,
I.	9·744	8·34	0·000751	49·6	0·05223	69·6
II.	9·744	7·38	0·000664	43·6	0·04591	69·1

Das Mittel aus beiden Versuchen ist 69·4 K. pro g absorbierten Wasserstoffs. Diese Zahl kann indessen die Summe zweier anderer Werte sein, nämlich erstens der Wärmetönung bei der Absorption desjenigen Anteils Wasserstoff, welcher aus vollständig gesättigtem Platinschwarz im Vakuum bei Zimmertemperatur entfernt werden kann, und zweitens der Absorptionswärme desjenigen Anteils Wasserstoff, welcher von Platinschwarz im Vakuum beim Erwärmen von Zimmertemperatur auf 184° abgegeben wird. Um die Frage zu entscheiden, ob die Absorption der verschiedenen Anteile Wasserstoff verschiedenen Wärmetönungen entspricht — was Favre und Berthelot behaupten — stellten wir einige weitere Versuche an, deren Resultate in Tabelle 2 zusammengestellt sind.

Tabelle 2.

Versuch	Verwendetes Platinschwarz	Absorbierter Wasserstoff		Entwickelte Wärme		Pro g absorbierten Wasserstoffs entwickelte Wärme
				Ausschlag	Wärmetönung in Kalorim. 1 K. = 100 cal.	
	g	ccm	g	mm	K.	K.
Ia.	9·744	— 2·51	—0·000220	— 14·1	— 0·01485	— 65·7[1]
Ib.	9·744	2·13	0·000192	11·6	0·01221	63·7
III.	1.9193	1·90	0·000171	11·1	0·01169	68·3

Nachdem der Versuch I beendet war, war das Platinschwarz bei 0° vollständig mit Wasserstoff gesättigt. Bevor wir das Rohr aus dem Kalorimeter nahmen, um es bei 184° auszupumpen, versuchten wir, durch Entziehen der Wasserstoffmenge, die bei 0° ausgepumpt werden kann, die dabei absorbierte Wärme zu messen. Die Resultate sind unter Ia angegeben. Wie aus der Tabelle zu sehen ist, wurden 2·51 ccm Wasserstoff ausgepumpt. In Versuch Ib wurde dasselbe Platinschwarz von neuem vollständig mit Wasserstoff gesättigt. Die Resultate dieser beiden Versuche, nämlich 65·7 absorbierte K. pro g abgegebenen Wasserstoffs und 63·7 entwickelte K. pro g absorbierten Wasserstoffs sind in Anbetracht der gleich zu besprechenden, wahrscheinlichen Fehler genügend gleich, sowohl einander als auch dem vorigen Mittelwert 69·4 K., um den Beweis zu liefern, dass die Absorptionswärmen der beiden verschiedenen Anteile Wasserstoff gleich sind. Beim Versuch III wurde eine kleine Menge Platinschwarz verwendet, und das Auspumpen vor dem Einbringen der Röhre in das Kalorimeter wurde bei 230° anstatt bei 184° vorgenommen. Auch hier erhielten wir angenähert denselben Wert für die Absorptionswärme von 1 g Wasserstoff.

Der wahrscheinliche Fehler der Resultate kann durch folgende Überlegung geschätzt werden. Der Wasserstoff wurde in einer kalibrierten Bürette H gemessen, die in $^1/_{10}$ ccm eingeteilt war, und an der $^1/_{100}$ ccm abgelesen wurden. Das in den Tabellen angegebene Volumen des absorbierten Wasserstoffs (reduziert auf 0° und 760 mm), wird aus der Differenz des gesamten gemessenen Wasserstoffs und der zum Füllen des Versuchsrohrs nötigen Menge bestimmt. Auch die Temperatur und Druckablesungen (behufs Reduktion auf Normalbedingungen) können kleine Fehler bedingen. Die Bürette gestattete, $^1/_{50}$ ccm genau abzulesen, wenn wir jedoch alle Fehler zusammen zu ca. $^1/_{20}$ ccm schätzen, so wäre das in den Versuchen I und II ein Fehler von ca. $^3/_4$ %, während in Ia, Ib und III derselbe bis zu $2^1/_2$ % steigen könnte. Die

[1]) Absorbierte Wärme pro g abgegebenen Wasserstoffs.

Ausschläge des Kalorimeters wurden an einer Skala K, die sich unmittelbar unter der Kapillare befand, abgelesen. Die Skala war auf einen Glasspiegel geätzt und gestattete, 0·1 mm genau abzulesen. Wenn wir jedoch einen Fehler von insgesamt 0·5 mm auf ungenaues Zeichnen der Kurve und eventuelle Änderung in dem „normalen" Kriechen des Quecksilbers während der Versuche rechnen, so entspricht das einem Fehler in der gemessenen Wärmemenge bis zu 1 % in den Versuchen I und II und bis 5 % in den Versuchen Ia, Ib und III.

Im ungünstigsten Fall kann also der Fehler in den ersten beiden Versuchen bis zu 1½ % in den letzten 3 bis zu 7 % betragen. Wenn wir das Mittel aus den Versuchen I, II und III nehmen und noch einen unabhängig davon gefundenen Wert 68·2 K. hinzuziehen, den wir gelegentlich bei der Messung der Absorptionswärme von Sauerstoff durch Platinschwarz bestimmten[1]), so erhalten wir als Generalmittel für die Absorptionswärme von 1 g Wasserstoff 68·8 K. oder 137·6 K. pro Grammmolekel. In Anbetracht der sehr weitgehenden Annahmen bezüglich der Fehlergrösse, halten wir diesen Wert für richtig innerhalb 1 oder 2 Prozent.

Nach Berthelot bildet derjenige Anteil Wasserstoff, der bei Zimmertemperatur aus Platinschwarz nicht ausgepumpt werden kann, mit Platin die Verbindung $Pt_{30}H_2$, während der entweichende Anteil einer Dissociation von $Pt_{30}H_3$ in die erstere Verbindung und freien Wasserstoff entspricht.

Die Bildungswärmen dieser hypothetischen Verbindungen sind + 339 K. für die erstere und + 426 für die letztere; mit anderen Worten: pro Gramm absorbierten Wasserstoffs werden in der ersten Periode + 170 K., in der zweiten 87 K. entwickelt. Aus unseren Versuchen folgt, dass die Berthelotschen Beweise für die Existenz dieser Verbindungen nicht stichhaltig sind. Der zweite Wert für die Absorptionswärme des Wasserstoffs, welcher nur die Hälfte des ersten Wertes beträgt, ist immerhin noch viel höher als der wahre Wert 68·8 K., und wir können diese abweichenden und hohen Werte, die Berthelot findet, nur durch die Annahme erklären, dass das von ihm verwendete Platinschwarz sauerstoffhaltig war. Aus Tabelle 3[2]) ist ersichtlich, dass wir beim Verwenden sauerstoffhaltigen Platinschwarzes folgende Wärmetönungen pro g absorbierten Wasserstoffs gefunden haben: 203, 195, 183, 173 und 163 Werte von derselben Grössenordnung wie die von Berthelot angegebene Bildungswärme der vermuteten ersten Verbindung, d. h. 170 K.

[1]) Tabelle 3, Operation 15. [2]) Seite 675.

Favre versuchte, zwischen den Wärmetönungen bei der Absorption von Wasserstoff durch Platin und durch Palladium einen Unterschied zu statuieren, und zwar sollte beim Hinzutreten von jedesmal kleinen Wasserstoffmengen zu Palladium die Wärmetönung konstant bleiben; während beim Platin die auftretende Wärme allmählich immer kleiner und kleiner wird. Dieser Unterschied, welcher nur scheinbar ist, findet sich ebenfalls in der Tabelle 3 wieder, und es ist nun notwendig darauf hinzuweisen, dass Wasserstoff dieses Verhalten nur gegenüber sauerstoffhaltigem Platin zeigt. Der vermutete Unterschied zwischen dem Verhalten von Platin und Palladium ist mithin nicht vorhanden.

III. Einige Versuche, Sauerstoff aus Platinschwarz zu entfernen, ohne die Absorptionsfähigkeit des letzteren zu zerstören (Absorption von SO_2, CO_2, NH_3 u. s. w.).

Soviel uns bekannt, ist die Wärmetönung bei der Absorption von Sauerstoff durch Platinschwarz bisher nicht gemessen worden. Berthelots diesbezügliche Versuche aus dem Jahre 1883 waren resultatlos. Wir haben bereits betont, dass Platinschwarz, wenn auf gewöhnlichem Wege bereitet, stets Sauerstoff enthält, welcher nur unter gleichzeitiger Zerstörung des Mohres und unter Umwandlung desselben in Platinschwamm durch Erhitzen im Vakuum entfernt werden kann. Wir haben daher eine grosse Anzahl Versuche gemacht, welche den Zweck hatten, den Sauerstoff aus dem Platinschwarz zu entfernen oder mit anderen Worten ein Präparat zu erhalten, welches an und für sich bei 0° direkt Sauerstoff absorbiert.

Alle unsere Bemühungen, ein solches Material zu erhalten, sind bisher ohne Erfolg geblieben, doch sollen einige von den Beobachtungen, welche an sich von Interesse sind, hier kurz mitgeteilt werden.

Schwefeldioxyd. Einer der ersten Versuche bestand darin, Platinschwarz mit Schwefeldioxyd zu behandeln. Wir hofften, dass das Schwefeltrioxyd, sowie das etwa absorbierte Dioxyd im Vakuum vollständig entfernt werden könnten, und zwar bei einer Temperatur, welche die Absorbierfähigkeit des Platinschwarzes für Sauerstoff nicht verringern würde.

Wir fanden, dass allerdings praktisch aller Sauerstoff als SO_3 entfernt werden kann, dass aber das Platinschwarz andererseits 84·2 Volumina Schwefeldioxyd absorbiert hatte. Von diesem absorbierten Schwefeldioxyd, welches für unsere speziellen Zwecke ebenso störend war, wie Sauerstoff, konnte nur ca. ein Fünftel oder 15 Volumina, bei Zimmer-

temperatur im Vakuum entfernt werden. Um das Gas vollständig zu entfernen, musste Erwärmen bis zur Rotglut angewendet werden, wobei natürlich das Platinschwarz in Platinschwamm überging.

Aus der Thatsache, dass das Platinschwarz ursprünglich ca. 79·5 Volumina Sauerstoff enthielt und später 84·2 Volumina SO_2 absorbierte, kann geschlossen werden, dass Platinschwarz angenähert gleiche Volumina von beiden Gasen absorbiert.

Kohlenoxyd. Wie wir aus früheren Versuchen wussten, kann Kohlendioxyd leicht aus Platinschwarz entfernt werden — und das bei Temperaturen, welche nicht wesentlich die Absorptionsfähigkeit beeinflussen. Wir versuchten deshalb, durch Einwirkung von Kohlenoxyd den im Platinschwarz enthaltenen Sauerstoff in Kohlendioxyd zu verwandeln. Die Versuche zeigten, dass der grösste Teil des Sauerstoffs auf diese Weise leicht entfernt werden konnte. Beim Auspumpen der Röhre stellte es sich jedoch heraus, dass das Kohlenoxyd seinerseits vom Platinschwarz absorbiert worden war und erst bei Rotglut im Vakuum abgegeben wurde.

In zwei Versuchen hatte eine Probe Platinschwarz, welche ursprünglich 90 Volumina Sauerstoff enthielt, 95·7, resp. 93·5 Volumina Kohlenoxyd absorbiert.

Ameisensäure. Die Methode, welche wir für gewöhnlich zur Herstellung von Platinschwarz benutzten, bestand darin, dass wir Natriumplatinchlorid mit Natriumformiat reduzierten, und man könnte erwarten, dass der im Platinschwarz enthaltene Sauerstoff durch Behandeln mit Ameisensäure entfernt werden kann.

In dem ersten der beiden diesbezüglichen Versuche — deren Einzelheiten es sich nicht lohnt, näher anzugeben — wurde Platinschwarz mit dampfförmiger Ameisensäure behandelt, in dem zweiten wurde es mit einer verdünnten Lösung von Ameisensäure in einem Reagenzrohr erwärmt. Im letzteren Falle wurde der Überschuss von Wasser und Ameisensäure im Vakuum abgedampft, wobei zwischen Reagenzrohr und Pumpe geeignete Absorptionsmittel eingeschaltet wurden. Der Rückstand wurde bei 100° im Vakuum getrocknet und dann bei höherer Temperatur nochmals dem Auspumpen unterworfen.

Beim stufenweisen Erwärmen bis zur dunklen Rotglut (welche einige Zeit eingehalten wurde) gaben beide Proben von Platinschwarz: *A* — erhalten durch Behandeln mit dampfförmiger, und *B* — erhalten durch Behandeln mit verdünnter wässeriger Ameisensäure — beim Auspumpen Gase ab. In beiden Fällen erwiesen sich die ausgepumpten Gase als

ein Gemenge von Kohlenoxyd und Wasserstoff, wie aus der beifolgenden Tabelle zu ersehen ist.

	A. Platinschwarz, behandelt mit dampfförmiger Ameisensäure	B. Platinschwarz behandelt mit verdünnter wässriger Ameisensäure
CO	88·3 Volumina	86·8 Volumina
H_2	27·5 „	38·4 „
	115·8 Volumina	125·2 Volumina

Bisher neigten wir zur Ansicht, dass die Anwesenheit von Sauerstoff im Platinschwarz der Thatsache zuzuschreiben war, dass das Platinschwarz bei Luftzutritt gewaschen und (bei 100°) getrocknet worden war, denn Platinschwarz absorbiert Sauerstoff selbst bei Wärmegraden bis zu 360—380°. Wenn frisch reduziertes Platinschwarz eines oder beide der obigen Gase absorbiert enthält, so ist die Anwesenheit von Sauerstoff — wie wir es für gewöhnlich beobachteten — leicht zu erklären: bei der Berührung mit Luft werden nämlich beide Stoffe sofort verbrannt, und Sauerstoff tritt an ihre Stelle.

Als letzte Zuflucht — wenn alle anderen Methoden nicht zum Ziel führen sollten — wollten wir ursprünglich reines sauerstofffreies Platinschwarz derart zu erhalten versuchen, dass wir das Waschen und Trocknen bei Abwesenheit von Luft vornehmen wollten. Die obigen Versuche zeigen aber, dass selbst wenn es uns gelungen wäre, Sauerstoff vollständig auszuschliessen, wir allerdings ein sauerstofffreies Platinschwarz erhalten könnten, dass aber dieses Präparat ebenfalls für unsere Zwecke wertlos gewesen wäre, weil es aller Wahrscheinlichkeit nach Kohlenoxyd und Wasserstoff enthalten würde.

Methylalkohol, Ammoniak u. s. w. Wenn Platinschwarz der Einwirkung von Methylalkoholdämpfen ausgesetzt und dann im Vakuum auf 100° erhitzt wurde, so liessen sich beim Erwärmen bis zur Rotglut 101 Volumina eines Gases auspumpen. Das Gas bestand aus 11 Volumina Kohlendioxyd und 90 Volumina eines von alkalischer Pyrogalluslösung nicht absorbierbaren Gases. Durch Explosion mit Sauerstoff im Eudiometer konstatierten wir, dass das Gas zum grössten Teil aus Wasserstoff bestand, neben dem sich eine kleine Menge eines nicht näher untersuchten Kohlenwasserstoffes vorfand.

Gelegentlich erhielten wir auch Proben von Platinschwarz, welche nur schwach absorbierten; sie können leicht daran erkannt werden, dass sie an Stelle des tiefen Schwarzes eine mehr ins Graue spielende Farbe haben. (Derartiges Platinschwarz scheint sich bei der Reduktion saurer anstatt neutraler oder schwach alkalischer Lösungen zu bilden.)

Eine Portion solchen „grauen" Platinschwarzes, welche beim Glühen im Vakuum nur 21 Volumina Sauerstoff abgab, wurde mit Ammoniakgas[1]) behandelt.

Nachdem das Präparat bei Zimmertemperatur der Einwirkung der Luftpumpe unterworfen gewesen war, wurden durch Glühen 24·8 Volumina Gas ausgepumpt, welche aus 4·2 Volumina CO_2, 0·0 Volumina O_2, 15·6 Volumina H_2 und 5·0 Volumina N_2 bestanden.

Die Gesamtmenge des Gases, d. i. 24·8 Volumina, ist angenähert gleich der Sauerstoffmenge, welche in einer anderen Portion derselben Probe von vornherein enthalten war, nämlich 21 Volumina. Es wird also die am Schwefeldioxyd gefundene und an Kohlenoxyd, Wasserstoff, Methylalkohol und Ameisensäure bestätigte Gesetzmässigkeit wiederum bestätigt, dass nämlich bei der Einwirkung dieser Reduktionsmittel auf Platinschwarz der Sauerstoff entfernt wird, dass aber an seine Stelle die gleiche Anzahl Volumina der betr. Gase oder ihrer Zersetzungsprodukte treten. In den früheren Versuchen betrug diese Zahl ca. 100 Volumina, weil das betr. Platinschwarz ca. 100 Volumina Sauerstoff enthielt. Das Entfernen der reduzierenden Gase oder ihrer Reaktionsprodukte aus dem Platinschwarz scheint ebenso schwierig zu sein, wie das Entfernen des Sauerstoffs selbst.

Ein Versuch, den Sauerstoff durch Behandeln mit Wasserstoffsuperoxyd zu entfernen, erwies sich ebenfalls als ergebnislos.

Wenn ein Platindraht als Kathode in einer Vakuumröhre dient, durch welche eine elektrische Entladung geschickt wird, so wird das Platin verflüchtigt oder zerstäubt und bildet auf den Röhrenwänden einen Spiegel. Wir glaubten, dass, wenn wir als Kathode in einer solchen Röhre ein Stück Platinschwarz benutzen würden, wir den Sauerstoff entfernen könnten. Bei einem dementsprechenden Versuche konnten wir jedoch nur ganz wenige Gasblasen auspumpen, und diese Gasentwicklung war augenscheinlich nur eine Folge der Erwärmung und

---

[1]) Das Ammoniakgas, welches zu diesem Versuch benutzt wurde, erhielten wir durch Einbringen einer starken wässrigen Ammoniaklösung auf den Boden einer kleinen Flasche, die fast vollständig mit Ätzkalistücken gefüllt war, so dass das entwickelte Gas beim Aufsteigen gleich getrocknet wurde. Das Fläschchen hatte eine seitliche Röhre, die unter Quecksilber mündete. Beim Auflösen von Ätzkali in Wasser wird Wärme entwickelt, und wenn Ammoniak aus seiner wässrigen Lösung in Freiheit gesetzt wird, so wird Wärme absorbiert. Die letztere Wärmetönung scheint grösser als die erstere zu sein, weil bei der Reaktion das Fläschchen sich sehr stark abkühlte. Durch schwaches Erwärmen mit der Hand konnte ein stetiger Gasstrom erhalten werden.

keineswegs irgend welchen geheimnisvollen Vorganges beim Stromdurchgang.

Bei den meisten dieser Versuche wurde das Reduktionsmittel im Überschuss angewandt; im folgenden Kapitel sollen die Resultate der Einwirkung der theoretischen Menge eines Reduktionsmittels, und zwar des Wasserstoffs, beschrieben werden.

IV. Über die Koëxistenz von Platinsauerstoff und Platinwasserstoff.

Nachdem alle obigen Versuche, ein Platinschwarzpräparat zu erhalten, welches unmittelbar Sauerstoff absorbiert, misslungen waren, stellten wir folgende Versuche an, um die gewünschte Substanz zu erhalten: Wir bestimmten durch einen direkten Versuch die in einer Probe enthaltene Sauerstoffmenge und fanden, dass 5·815 g bei Rotglut im Vakuum 25·56 ccm = 92·6 Volumina Sauerstoff abgaben. Wir nahmen eine andere gewogene Menge desselben Präparats und unterwarfen es der Einwirkung von etwas weniger Wasserstoff, als zum Umwandeln allen Sauerstoffs in Wasser theoretisch nötig war. Wir hofften dann, dass das Platinschwarz (nachdem das entstandene Wasser bei gewöhnlicher Temperatur weggepumpt worden war) im stande sein würde, im Kalorimeter direkt Sauerstoff zu absorbieren. Wir brachten zu diesem Zwecke 5·051 g Platinschwarz in das Versuchsrohr A und pumpten die Röhre leer. Wir rechneten, dass diese Portion Platinschwarz 22·20 ccm Sauerstoff enthielt, zu deren vollständiger Verwandlung in Wasser 44·4 ccm Wasserstoff nötig wären.

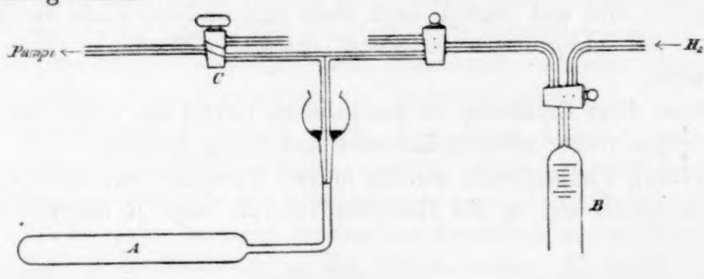


Fig. 3.

Thatsächlich wurden nur 39·05 ccm Wasserstoff aus der Gasbürette B hinzugelassen. Wir überliessen den Apparat mehrere Stunden sich selbst, bevor wir den zur Pumpe führenden Hahn C öffneten. Praktisch war aller Wasserstoff absorbiert worden, denn nachdem die Pumpe in Thätigkeit gesetzt, konnte nur ca. $^1/_4$ ccm ausgepumpt werden. Nachdem wir das Versuchsrohr mit einem Kupfermantel umgaben und es

durch einen Bunsenbrenner erhitzten, konnten wir 10·75 ccm Gas auspumpen. Das Gas wurde analysiert und ergab folgende Zusammensetzung:

CO_2	2·53 ccm	= 10·5 Volumina
O_2	3·04 „	= 12·7 „
H_2	5·00 „	= 20·8 „
Rückstand	0·18 „	= 0·7 „
	10·75 ccm	= 44·7 Volumina.

Aus diesem Versuche scheint hervorzugehen, dass Wasserstoff nicht das Bestreben hat, in Berührung mit Platinschwarz vor allem möglichst viel Sauerstoff in Wasser zu verwandeln, sondern dass er nur auf die Partien reagiert, mit denen er zuerst in Berührung kommt, hier den absorbierten Sauerstoff in Wasser verwandelt und dann selbst an seine Stelle tritt. Es ist bemerkenswert, dass Sauerstoff und Wasserstoff, welche beim Auspumpen erhitztes Platinschwarz, resp. -schwamm passieren müssen, sich nicht verbinden; diese Erscheinung kann vielleicht dadurch erklärt werden, dass die beiden Gase bei verschiedenen Temperaturen entweichen, und dass die Hauptmenge des Gases als Ganzes in die Töplersche Pumpe gelangt, welche einen viel grösseren Inhalt als das Versuchsrohr hatte. Wenn diese Erklärung richtig ist, so darf kaum erwartet werden, dass durch wochen- und monatelanges Stehenlassen der Röhre der im Platinschwarz vorhandene Wasserstoff und Sauerstoff zur vollständigen Verbindung gebracht werden können, weil Wasserstoff praktisch gar nicht von Platinschwarz im Vakuum wieder abgegeben wird und folglich auch nicht zum anderen Ende der Röhre, welche den absorbierten Sauerstoff enthält, diffundieren kann und vice versa.

Dass diese Erklärung im wesentlichen richtig ist, wurde mit Hilfe einer gegen früher etwas geänderten Anordnung bestätigt.

5·330 g Platinschwarz wurden in zwei Portionen von 2·608 g, resp. 2·722 g geteilt und in die Hartglasröhren *A*, resp. *B* der Fig. 4 ge-

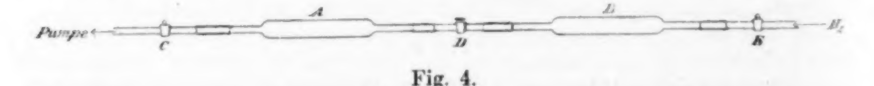


Fig. 4.

bracht. Die beiden Portionen waren auf diese Weise durch eine enge Röhre getrennt, in der sich der Hahn *D* befand. Der ganze Apparat wurde leergepumpt und der Hahn *C* geschlossen. Theoretisch waren 46·86 ccm Wasserstoff erforderlich, um allen Sauerstoff in beiden Portionen Platinschwarz vollständig in Wasser zu verwandeln. Aus einer

Gasbürette wurden durch den Hahn *E* 48·00 ccm, also etwas mehr als die theoretische Menge, hineingelassen. Nach ca. 2 Stunden — wobei während der ganzen Zeit die Verbindung zwischen beiden Röhren offen blieb — wurde der Hahn *C* geöffnet. Es erwies sich, dass im Inneren des Apparates ein fast vollkommenes Vakuum herrschte, ein Beweis dafür, dass aller hineingelassene Wasserstoff absorbiert war.

Der Hahn *D* wurde jetzt geschlossen, die der Luftpumpe zugewandte Röhre *A* bis zur dunklen Rotglut erhitzt und ausgepumpt. Als das Auspumpen beendet war, wurde *D* geöffnet und, während *A* noch heiss blieb, die Röhre *B* ebenfalls bei Rotglut ausgepumpt. Beide Anteile Gas wurden getrennt aufgefangen und analysiert.

Die Zusammensetzung der Gase war:

	Gas aus der Röhre *A* (näher zur Pumpe)	Gas aus der Röhre *B* (näher zur Bürette)
CO_2	1·91 ccm = 15·5 Volumina	1·14 ccm = 8·8 Volumina
O_2	2·94 „ = 23·7 „	0·00 „ = 0·0 „
H_2	0·40 „ = 3·2 „	7·36 „ = 56·6 „
	5·25 ccm = 42·4 Volumina	8·50 ccm = 65·4 Volumina

Diese Resultate bestätigen die von uns aufgestellte Behauptung: wenn eine begrenzte Menge Wasserstoff in Berührung mit sauerstoffhaltigem Platinschwarz gebracht wird, so verwandelt es den Sauerstoff nur in den Partien in Wasser, mit denen er zuerst in Berührung kommt, wobei der übrige Wasserstoff an Stelle des verschwundenen Sauerstoffs tritt. Aus der obigen Tabelle geht nämlich hervor, dass das Platinschwarz, welches sich in der der Gasbürette zugekehrten Röhre befand, einen Überschuss von absorbiertem Wasserstoff enthielt, während die linke Portion einen Überschuss von Sauerstoff enthielt.

Ein besonderer Versuch zeigte, dass genau dieselbe Erscheinung, aber nur in umgekehrtem Sinne, eintritt, wenn Sauerstoff zu wasserstoffhaltigem Platinschwarz hinzugelassen wird. Diese Resultate zeigen, dass wir im ersten Versuche (welcher zur Anstellung der weiteren führte) eine Portion Platinschwarz in den Händen hatten, die beide Stoffe — es sei uns gestattet, sie provisorisch „Platinwasserstoff" und „Platinsauerstoff" zu nennen — gleichzeitig enthielt. Unsere Versuche lassen uns aber im Unklaren darüber, wieviel von jeder dieser Substanzen vorhanden war, denn es ist mehr als wahrscheinlich, dass beim Erhitzen ein Teil des Sauerstoffs aus dem „Platinsauerstoff" sich mit einem Teile des Wasserstoffs aus dem „Platinwasserstoff" zu Wasser verbindet; die schliesslich erhaltenen freien Gase repräsentieren nur den Anteil, der

durch zufällige Umstände der katalytischen Wirkung des Platins entgangen ist.

Die Mengen von „Platinwasserstoff" und „Platinsauerstoff", die in einer Probe koëxistieren können, sind deshalb wahrscheinlich grösser, als sich aus den obigen Zahlen berechnen lässt.

V. Die Wärmetönung bei der Absorption von Sauerstoff durch Platinschwarz.

Nachdem uns die Bereitung eines Platinschwarzpräparats, welches direkt bei 0° Sauerstoff absorbiert, nicht gelungen war, und wir deshalb nicht im stande waren, die Absorptionswärme des Sauerstoffs direkt zu messen, blieb uns nur die Methode übrig, den Sauerstoff durch Einwirkung von Wasserstoff nach Möglichkeit zu entfernen und bei der darauffolgenden Einwirkung von Sauerstoff die Bildungswärme des Wassers in Rechnung zu ziehen.

Alle oben beschriebenen Versuche zeigen, dass wenn eine gewisse Menge Sauerstoff der Einwirkung einer kleineren, als der theoretischen Menge Wasserstoff unterworfen wird, der resultierende Stoff stets „Platinwasserstoff" und „Platinsauerstoff" nebeneinander enthält. Die, wenn auch verhältnismässig kleine Wasserstoffmenge, die aus solch einem Gemenge bei Rotglut im Vakuum ausgepumpt werden kann, repräsentiert nicht notwendig den wahren Betrag an Wasserstoff, der im Gemenge als Platinwasserstoff vorhanden ist, sondern bloss denjenigen Anteil, welcher der katalytischen Wirkung des Platins, resp. des Platinsauerstoffs entgangen ist.

Bei den jetzt zu beschreibenden Versuchen waren wir bestrebt, diese Wasserstoffmenge auf einen so geringen Betrag, als nur möglich zu reduzieren. Der hierzu benutzte Apparat war ganz ähnlich dem, welcher zur Bestimmung der Absorptionswärme von Wasserstoff benutzt worden war. Nachdem die zur Verwendung kommenden 12·556 g Platinschwarz in die Röhre gebracht waren, wurde der Inhalt derselben auf das genauste bestimmt.

Wir berechneten, dass die obige Menge Platinschwarz 55·18 ccm Sauerstoff enthielt, dass also zur vollständigen Umwandlung des Sauerstoffs in Wasser 110 ccm Wasserstoff erforderlich waren. Bevor der Apparat in das Kalorimeter gebracht wurde, wurde er einerseits an die Pumpe, andererseits an eine Bürette mit reinem Wasserstoff angekittet. Nachdem die Röhre bei Zimmertemperatur vollständig ausgepumpt worden war, liessen wir 96·40 ccm Wasserstoff eintreten und überliessen

den ganzen Apparat über Nacht sich selbst. Am nächsten Tage verbanden wir das Rohr mit der Pumpe, erhitzten das Platinschwarz durch siedendes Anilin auf 184° und pumpten soweit als möglich das Wasser und Gas fort. Wir erhielten dabei 1·52 ccm Wasserstoff. Wir entfernten jetzt die Pumpe und die Bürette vom Versuchsrohr und mischten durch längeres Schütteln seinen Inhalt tüchtig durcheinander. Nachdem das Rohr im Verlauf eines Tages wiederholt geschüttelt worden war, wurde es auf 0° abgekühlt in das Kalorimeter gebracht und wieder mit der Pumpe und einer Bürette mit reinem Sauerstoff verkittet.

Wir hofften, dass durch dieses Verfahren aller Platinwasserstoff zerstört werden könne, und dass das Platinschwarz jetzt direkt Sauerstoff absorbieren werde. Der Sauerstoff wurde deshalb in kleinen Portionen von je ca. 5 ccm hineingelassen. Die Resultate sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Der Bequemlichkeit halber sind alle Resultate in eine Tabelle gebracht; sie zerfallen in 8 Versuche und 27 Einzelbestimmungen.

Tabelle 3.

Kalorimetrische Versuche über die Absorption von Sauerstoff durch Platinschwarz.

Versuch	Operation	Hinzugelassenes Gas	Ausgepumptes Gas	Absorbiertes Gas		Kalorimeter-Ausschlag	Wärmeentwicklung K. = 100g-cal.	Wärmeentwicklung pro g absorbierten Gases
		ccm	ccm	ccm	g	mm		K.
I.	1.	5·32 O_2	Nichts	5·32 O_2	0·00761 O_2	135·8	0·1430	18·8
	2.	5·51	„	5·31	0·00788	133·0	0·1401	17·8
	3.	4·37	„	4·37	0·00625	108·6	0·1143	18·3
	4.	5·28	1·74	3·54	0·00506	76·1	0·0801	15·8
	5.	25·86	24·96	0·90	0·00129	12·2	0·0129	10·0
			Insgesamt	19·64	0·02809	—	0·4904	
II.	6.	47·59 H_2	Nichts	47·59 H_2	0·00428 H_2	826·8	0·8698	203·1*
III.	7.	5·03 O_2	Nichts	5·03 O_2	0·00720 O_2	151·2	0·1592	22·1
	8.	5·49	„	5·49	0·00785	159·3	0·1678	21·4
	9.	5·08	„	5·08	0·00727	148·3	0·1561	21·5
	10.	32·49	24·85	7·64	0·01092	149·1	0·1570	14·4
			Insgesamt	23·24	0·03324	—	0·6410	
	11.	21·25 H_2	Nichts	21·25 H_2	0·00191 H_2	353·5	0·3722	194·7*
	12.	45·69	0·50	42·19	0·00407	705·5	0·7429	182·7*
IV.	13.	19·27 H_2	0·30	18·97 H_2	0·00171 H_2	279·8	0·2947	172·6*
	14.	10·14	ca. (8·0)	?	?	42·0	0·0442	?
	15.	33·75	[24·74] 30·89	9·01	0·000811	52·5	0·0553	68·2

Versuch	Operation	Hinzugelassenes Gas	Ausgepumptes Gas	Absorbiertes Gas		Kalorimeter-Ausschlag	Wärmeentwicklung K. = 100g-cal.	Wärmeentwicklung pro g absorbierten Gases
		ccm	ccm	ccm	g	mm		K.
V.	16.	5·30 O_2	Nichts	5·30 O_2	0·00758 O_2	220·3	0·2320	30·6
	17.	6·08	„	6·08	0·00869	190·3	0·2004	23·1
	18.	5·24	„	5·24	0·00750	166·8	0·1756	23·4
	19.	5·96	„	5·96	0·00853	174·2	0·1834	21·5
	20.	5·52	„	5·52	0·00789	163·6	0·1723	21·8
	21.	5·32	„	5·32	0·00761	160·7	0·1692	22·2
	22.	5·98	„	5·98	0·00852	155·4	0·1637	19·1
	23.	6·00	3·60	2·40	0·00343	38·5	0·0405	11·8
		Insgesamt		41·80	—	—	1·3371	
VI.	24.	115·05 H_2	[24·48] 32·43	90·57 H_2	0·00815 H_2	1260·0	1·3268	162·8
VII.	25.	4·79 O_2	Nichts	4·79 O_2	0·00685 O_2	199·5	0·2100	30·6
	26.	60·76	[24·75]	36·01	0·05149	1012·8	1·0663	20·7
		Insgesamt		40·80	—	—	1·2763	
VIII.	27.	Absorbierter Sauerstoff bei Rotglut ausgepumpt.		21·67 O_2	0·03098 O_2			

Fassen wir zunächst die erste Versuchsreihe von fünf Einzelversuchen näher ins Auge. Wir gingen von einem Platinschwarz aus, das nach der oben beschriebenen Methode bereitet war, und fügten successive Sauerstoff hinzu, bis es nach der fünften Operation vollständig mit Sauerstoff gesättigt war. Die Absorption des Sauerstoffs in den ersten drei Operationen ging äusserst rasch vor sich, wurde aber in der vierten langsamer und in der fünften noch langsamer. Die Tabelle erklärt genügend den Gang der Wärmeentwicklung. In den Operationen 1, 2 und 3 bleibt die Wärmeentwicklung pro g absorbierten Sauerstoffs nahezu konstant. Bei der Operation 4 ist die Wärmetönung merklich kleiner und bei 5 auf 10 K. gesunken. Diese Resultate sind auffallend. Wenn alle Zahlen der letzten Vertikalreihe konstant geblieben wären, so hätten wir geschlossen, dass wir es bloss mit der direkten Absorption des Sauerstoffs zu thun haben, oder wenn wenigstens die letzten zwei oder drei Werte konstant geblieben wären, so hätten wir diese für die wahre Absorptionswärme des Sauerstoffs angesehen. Da indessen das thatsächliche Verhalten ein anderes ist, und wir wussten, dass unser Platinschwarz trotz der vorhergehenden Behandlung eine gewisse Menge „Platinwasserstoff“ enthalten konnte, so müssen wir annehmen, dass die vier ersten Werte in gewissem Sinne zusammengesetzte Werte sind und sich zum Teil aus der Absorptionswärme des Sauerstoffs, zum Teil aus

der Bildungswärme des Wassers zusammensetzen. Man könnte erwarten, dass die erste hinzutretende Portion Sauerstoff allen im Platin vorhandenen Wasserstoff verbrennen würde; es ist deshalb auffällig, dass bei kleinen Platinwasserstoffkonzentrationen das Verhältnis der in Wasser verwandelten Sauerstoffmenge zur absorbierten konstant bleibt; denn augenscheinlich kann nur so die angenäherte Konstanz der ersten drei Zahlen erklärt werden. Für grössere Konzentrationen von Platinwasserstoff ändern sich die Verhältnisse, wie aus Operation 16 ersichtlich ist.

Das direkte Resultat dieser fünf Operationen besteht darin, dass durch sie die obere Grenze für die Absorptionswärme des Sauerstoffs auf 10 K. pro g festgelegt wird. Auf Grund der Thatsache, dass bei der Operation 4 sich etwas Sauerstoff auspumpen liess, dürfen wir annehmen, dass in diesem Stadium der grösste Teil, wenn nicht aller Wasserstoff als Wasser entfernt war, und dass wir deshalb den Wert 15·8 erhielten, weil der Einfluss der wahren Absorption den Einfluss der Wasserbildung überwiegt. Wegen der Kleinheit der in Operation 5 absorbierten Sauerstoffmenge darf der Zahl 10 K. — die nur einmal gewonnen wurde — kein allzu grosses Gewicht beigelegt werden, aller Wahrscheinlichkeit nach hatten wir es aber in diesem Falle mit einer wahren Absorption zu thun.

In der Operation 6 liessen wir in das Versuchsrohr, das sich noch im Kalorimeter befand, 47·59 ccm Wasserstoff treten. Die pro g absorbierten Wasserstoffs entwickelte Wärmemenge betrug 203·1 K. Diese Zahl ist in der Tabelle mit einem Sternchen versehen, um anzudeuten, dass die Resultate auf andere Weise berechnet werden müssen: es wurden 47·59 ccm = 0·00428 g Wasserstoff absorbiert, wobei die entwickelte Wärme 0·8698 K. betrug. Nun entwickelt ein g Wasserstoff bei der Verbrennung zu Wasser 342 K., folglich müsste, wenn wir annehmen, dass alle 47·59 ccm sich in Wasser verwandelt haben, die entwickelte Wärme $342 \times 0{\cdot}00428 = 1{\cdot}4645$ K. betragen. Wenn die Differenz d. h. $1{\cdot}4645 - 0{\cdot}8698 = 0{\cdot}5947$ K. die Wärmeabsorption beim Entfernen der 23·8 ccm Sauerstoff aus Platinschwarz darstellt, so beträgt die Wärmeabsorption beim Entfernen eines g Sauerstoffs $0{\cdot}5947 : (23{\cdot}8 \times 0{\cdot}00143) = -16.8$ K. Diese Zahl nähert sich den Zahlen 1 — 4, hat aber natürlich das umgekehrte Vorzeichen. Die Annahme, auf Grund deren diese Zahl berechnet ist, dass nämlich aller hinzugetretene Wasserstoff in Wasser verwandelt worden ist, kann nicht verifiziert werden, und deshalb kann die obige Zahl nicht als zuverlässiger Wert für die Wärmeabsorption pro g entfernten Sauerstoffs betrachtet werden.

Die 47·59 ccm Wasserstoff, die in Operation 6 hinzugelassen wurden,

genügen nicht zum vollständigen Entfernen alles im Platinschwarz enthaltenen Sauerstoffs. Infolgedessen befand sich das Platinschwarz vor Beginn der Operation 7 in angenähert demselben Zustande, wie vor Beginn der ersten Operation. Allerdings enthielt es wahrscheinlich mehr Platinwasserstoff, weil es nicht geschüttelt, auch nicht bei 184° ausgepumpt worden war. Das erklärt möglicherweise die Thatsache, dass bei den Operationen 7, 8 und 9 die pro g absorbierten Sauerstoffs entwickelte Wärmemenge grösser ist, als in den korrespondierenden Operationen 1, 2, 3 und 4.

Nach der Operation 10 war das Platinschwarz vollständig mit Sauerstoff gesättigt. Wenn diese Operation in zwei Stadien zerlegt worden wäre, indem wir etwa zuerst 6 ccm und dann 1·64 ccm hätten eintreten lassen, so wäre die Absorptionswärme für die letztere Menge voraussichtlich viel kleiner als 14·4 K. ausgefallen. Der Abfall im Versuch III ist im übrigen sehr ähnlich dem im Versuch I.

Im vierten Versuche wurde successive Wasserstoff in das Versuchsrohr gelassen. Während der Operation 14 wurden 10·14 ccm Wasserstoff hineingelassen. Als das Rohr mit der Pumpe verbunden wurde fanden wir, dass im Rohr keineswegs vollständiges Vakuum herrschte. Da der Druck im Inneren des Apparats unbekannt war, so konnten wir nicht bestimmen, wieviel Wasserstoff wirklich absorbiert war, resp. wieviel bloss das Versuchsrohr anfüllte. Ca. 8 ccm wurden insgesamt ausgepumpt. In der Operation 15 wurde der Wasserstoff bis zu Atmosphärendruck eingelassen. Das Wasserstoffvolumen, welches zum Füllen des Versuchsrohrs erforderlich ist, ist in eckigen Klammern angeführt [24·74], nachträglich ausgepumpt wurden 30·89; der Unterschied ist die vom Platinschwarz im Vakuum abgegebene Menge.

Die Operation 15 ist insofern von Interesse, als der Wert 68·2 K. die wahre Absorptionswärme eines g Wasserstoffs darstellt. Dieser Wert steht in guter Übereinstimmung mit den früher gefundenen Zahlen, deren Mittel ca. 69 K. betrug.

Die in 11, 12 und 13 erhaltenen Zahlen können in genau derselben Weise, wie bei Operation 6 verwertet werden. Wenn wir wieder annehmen, dass jedesmal aller Wasserstoff zu Wasser oxydiert und kein Platinwasserstoff gebildet worden ist, so erhalten wir folgende Wärmetönungen für das Entfernen eines g Sauerstoff aus Platinschwarz:

Operation 11	— 18·4 K.
„ 12	— 20·1
„ 13	— 21·3

Der Versuch V ist den Versuchen I und III ähnlich, mit dem

Unterschiede, dass wir in diesem Falle von einem Platinschwarz ausgingen, welches vollständig mit Wasserstoff gesättigt gewesen war, und aus welchem aller Wasserstoff, der sich bei 0° im Vakuum entfernen lässt, weggepumpt war.

Die relativ grosse Wärmeentwicklung — 30·6 K. — beim Hinzutreten der ersten Portion Sauerstoff ist wahrscheinlich dem Überwiegen der Wasserbildung über die wahre Sauerstoffabsorption zuzuschreiben. Die letzte Portion giebt 11·8 pro g absorbierten Sauerstoffs, und wahrscheinlich besteht dieser Wert zum grössten Teil aus der wahren Absorptionswärme des Sauerstoffs.

An diesem Punkt wollten wir die Versuchsreihe unterbrechen, um durch Auspumpen bei Rotglut die Sauerstoffmenge zu bestimmen, die bei den letzten Operationen wirklich absorbiert worden war. Da wir aber noch im Unsicheren über die Frage waren, ob das entstehende Wasser unter Wärmetönung vom Platin okkludiert, resp. absorbiert wird, oder ob es einfach auf der inneren Glaswand und dem Platinschwarz kondensiert wird, so hofften wir, durch eine kleine Abänderung bei den weiteren Versuchen auch über diese Angelegenheit uns Klarheit zu verschaffen.

Ein hoher Wert, 30·6 K., wurde bei der Operation 16 erhalten; indessen hatte vor Beginn dieses Versuches das vorher mit Wasserstoff gesättigte Platinschwarz 2 Tage im Vakuum in Verbindung mit einer P_2O_5-Röhre gestanden; es sollte dadurch so viel als möglich ausser dem Wasserstoff auch das Wasser entfernt werden. In der Operation 24 war das Platinschwarz vollständig mit Wasserstoff gesättigt. [24·48] ccm Wasserstoff waren erforderlich, um das Versuchsrohr zu füllen, während 32·43 ccm weggepumpt werden konnten. Das Wegpumpen wurde so rasch als möglich vollzogen, um das entstandene Wasser, welches nur sehr langsam durch die kapillaren Zwischenräume des Platinschwarzes diffundiert, möglichst vollständig im Versuchsrohr zu belassen. Bei der nächsten Operation 25 liessen wir eine kleine Menge Sauerstoff hinzutreten; die Absorptionswärme von 1 g Sauerstoff war indessen wieder 30·6 K., identisch mit dem Werte aus Operation 16, trotzdem wir in Operation 16 vor Beginn des Versuches das Platinschwarz so vollständig als möglich von Wasser befreit hatten. Dieser Versuch ist vielleicht nicht vollständig beweiskräftig, wir glauben indessen, aus dem gesamten Verhalten von Platinschwarz schliessen zu dürfen, dass es stets von Anfang an seine bestimmte Menge Wasser absorbiert, resp. eingeschlossen enthält, und dass diese Menge durch Hineinbringen des Platins in ein Vakuum oder durch Verdichten von noch mehr Wasserdampf auf seiner Oberfläche nicht wesentlich verändert wird.

Diese Annahme wurde durch folgenden Versuch bestätigt: Wir umgaben das Quecksilbergefäss eines Beckmannschen Thermometers mit 5 g Platinschwarz, welches bei 100° getrocknet war. Als die Temperatur konstant wurde, befeuchteten wir das Platin mit Wasser von derselben Temperatur, das wir aus dem Wassermantel des Kalorimeters entnahmen: es konnte jedoch keine merkliche Temperaturänderung konstatiert werden.

Nachdem in Operation 26 das Platinschwarz vollständig mit Sauerstoff gesättigt war, wurde das Versuchsrohr aus dem Kalorimeter genommen, das Platinschwarz in ein Rohr aus schwer schmelzbarem Glas gebracht und dieses zuerst bei Zimmertemperatur, dann bei Rotglut ausgepumpt. Bei Rotglut wurden 21·67 ccm = 0·03098 g Sauerstoff ausgepumpt; diese Zahlen geben uns die Sauerstoffmenge, die in den Operationen 25 und 26 wirklich absorbiert worden ist.

Bisher waren wir noch nicht im stande, einen einigermassen sicheren direkt bestimmten Wert für die Absorptionswärme von Sauerstoff zu erhalten. Nur in den Operationen 5, 10 und 23 fanden wir angenäherte Zahlen, nämlich 10·0, 14·4 und 11·8 K. pro g absorbierten Sauerstoffs.

Mit Hilfe der Daten, die wir besitzen, und unter Berücksichtigung der Thatsache, dass beim letzten Versuch 21·67 ccm Sauerstoff absorbiert werden, können wir indessen auf indirektem Wege die Absorptionswärme des Sauerstoffs berechnen.

1. Im Versuch VII wurden 40·80 ccm Sauerstoff verwendet; 21·67 ccm wurden wirklich absorbiert, während der Rest, 19·13 ccm, zu Wasser verbrannt sein muss. Beim Entstehen von Wasser aus 19·13 ccm = 0·02735 g Sauerstoff müssen $\frac{684 \times 0{\cdot}02735}{16} = 1{\cdot}1695$ K. entwickelt werden. Da aber während der Verbrennung $2 \times 19{\cdot}13 = 38{\cdot}26$ ccm = 0·003443 g Wasserstoff aus dem Platinschwarz entfernt werden müssen, und da beim Entfernen von 1 g Wasserstoff 69 K. absorbiert werden, so werden beim Entfernen der 0·003443 g $0{\cdot}003443 \times 69 = 0{\cdot}2376$ K. absorbiert.

Die Wärmeentwicklung bei der Bildung des Wassers vermindert um die Wärmeabsorption beim Entfernen des Wasserstoffs, also 1·1695 — 0·2376 = 0·9319 K., repräsentiert mithin die gesamte Wärmetönung, die neben der wahren Absorptionswärme von 0·03098 in Betracht kommt. Die Differenz zwischen der wirklich beobachteten Wärmeentwicklung 1·2763 K. und den obigen 0·9319 K., d. h. + 0·3444 K., stellt also die Wärmeentwicklung bei der Absorption von 0·03098 g Sauerstoff dar, oder per g absorbierten Sauerstoffs 11·1 K.

Diese Zahl stimmt gut mit den früheren auf direkterem Wege gewonnenen überein.

2. Die Wärmebindung beim Entfernen von Sauerstoff aus Platinschwarz kann auf ganz ähnliche Weise berechnet werden.

Wie wir eben gesehen haben, müssen bei Beginn des Versuches VII noch 38·26 ccm Wasserstoff vom Versuch VI her im Platinschwarz enthalten gewesen sein. Ausserdem wurden in Operation 24 7·95 ccm Wasserstoff im Vakuum ausgepumpt; es müssen also im Versuch VI insgesamt $38{\cdot}26 + 7{\cdot}95 = 46{\cdot}21$ ccm absorbiert worden sein. Insgesamt wurden 90·57 ccm Wasserstoff verwendet, folglich müssen sich $90{\cdot}57 - 46{\cdot}21 = 44{\cdot}36$ ccm mit 21·18 ccm Sauerstoff — die im Versuch V absorbiert wurden — zu Wasser verbunden haben.

Die Wärmeentwicklung, die dieser Wasserbildung entspricht, beträgt

$$44{\cdot}36 \times 0{\cdot}00009 \times 342 = 1{\cdot}3652 \text{ K.}$$

Ebenso beträgt die Wärmeentwicklung bei der Absorption der 46·21 ccm Wasserstoff

$$46{\cdot}21 \times 0{\cdot}00009 \times 69 = 0{\cdot}2869 \text{ K.}$$

Die Summe dieser beiden Wärmeentwicklungen, d. h. 1·6521, übertrifft die thatsächlich beobachtete Wärmeentwicklung 1·3268 K. um 0·3253 K.

Folglich müssen 0·3253 K. beim Entfernen von 22·18 ccm = 0·03172 g Sauerstoff gebunden worden sein, und die Wärmebindung pro g entfernten Sauerstoffs beträgt mithin — 10·3 K.

3. Wenn wir noch einen Schritt zurückgehen, so finden wir aus dem Versuch VI, dass im Versuch V 22·18 ccm absorbiert worden sind. Die Gesamtmenge des im Versuch V verwendeten Sauerstoffs betrug indessen 41·80 ccm. Folglich haben sich 19·62 ccm = 0·02805 g Sauerstoff mit der entsprechenden Menge vorher absorbierten Wasserstoffs zu Wasser verbunden, wobei

$$\frac{684 \times 0{\cdot}02805}{16} = 1{\cdot}1995 \text{ K.}$$

entwickelt wurden.

19·62 ccm Sauerstoff müssten 39·24 ccm Wasserstoff aus dem Platinschwarz entfernen, wobei

$$39{\cdot}24 \times 0{\cdot}00009 \times 69 = 0{\cdot}2438 \text{ K.}$$

gebunden wurden.

Die Wärmetönung, welche auf Rechnung der Wasserbildung und der Austreibung des Wasserstoffs zu schreiben ist, beträgt also $1{\cdot}1995 - 0{\cdot}2438 = 0{\cdot}9557$ K., während die thatsächliche Wärmeentwicklung

1·3371 K. betrug. Folglich wurden bei der Absorption der 0·03172 g Sauerstoff 0·3814 K. entwickelt oder pro g absorbierten Sauerstoffs 12·0 K.

Alle diese Berechnungen basieren auf der Schlussbestimmung des absorbierten Sauerstoffs, und ein eventueller Fehler in dieser Messung würde mithin bei jedem Schritt rückwärts wachsen. Wir haben also drei Werte für die Wärmeentwicklung bei Absorption, resp. die Wärmebindung beim Austreiben eines g Sauerstoff erhalten.

Aus Versuch VII	11·1 K. pro g absorbierten	Sauerstoffs
„ VI	— 10·3 K. pro g entfernten	„
„ V	12·0 K. pro g absorbierten	„

Das Mittel aus diesen drei Zahlen ist 11·1 K. pro g absorbierten Sauerstoffs. Aus Gründen, die wir soeben dargelegt haben, ist die erste der drei Zahlen die sicherste. Bereits bei den nächsten zwei Werten treten Abweichungen auf, welche der Summierung der Fehler zuzuschreiben sind. Es genügt indessen, zu konstatieren, dass ihr Mittel mit dem ersten Werte übereinstimmt. Wenn es möglich gewesen wäre, ein weiteres Paar von Zahlen zu erhalten, so würde aus den obigen Gründen der vierte wahrscheinlich kleiner als 10·3 und der fünfte grösser als 12·0 ausfallen, während das Mittel wahrscheinlich wieder bei 11·1 K. liegen würde.

Insgesamt haben wir also sechs Bestimmungen der Absorptionswärme von Sauerstoff. Drei davon sind mehr oder weniger direkt, die anderen drei indirekt erhalten.

Aus Operation	K.	Aus Versuch	K.
5	10·0	VII	11·1
10	14·4	VI	10·3
23	11·8	V	12·0

Von diesen Zahlen ist 14·4 sicher zu hoch, weil der Betrag des in Operation 10 absorbierten Sauerstoffs so gross ist, dass wahrscheinlich ein Teil davon auf Wasserbildung ging.

Das Mittel aus den übrigen fünf Zahlen ist + 11·0 K. pro g absorbierten Sauerstoffs. Obschon diese Zahl wegen der Schwierigkeiten, die mit der Bestimmungsmethode verbunden sind, voraussichtlich weniger genau ist als die korrespondierende Zahl für Wasserstoff, so glauben wir doch, dass sie mit ziemlich guter Annäherung den wahren Wert der Absorptionswärme eines g Sauerstoff darstellt. Bezogen auf ein Grammatom Sauerstoff ist diese Zahl = + 276 K.

VI. Betrachtungen über die Natur der Gasabsorption durch Platinschwarz.

Über das Wesen der Absorption von Wasserstoff und anderen Gasen durch Platinschwarz sind wir bis jetzt nicht im stande gewesen, uns eine vollständig bestimmte Ansicht zu bilden. Die Schwierigkeiten, die sich der Lösung der Frage entgegenstellen, sind beträchtlich; und wenn wir in Betracht ziehen, dass selbst bei dem viel besser definierten Produkte, welches bei der Absorption von Wasserstoff durch Palladium entsteht, die Frage nach der Natur dieses Produktes — ob Verbindung Pd_2H oder einfach feste Lösung von Wasserstoff in Palladium — bisher noch nicht genügend beantwortet ist, so dürfen wir uns nicht wundern, dass die Beantwortung der Frage nach der Natur des entsprechenden viel schlechter definierten „Platinwasserstoffs" weit grössere Schwierigkeiten bietet. Soviel wir momentan sehen können, kann diese Frage nur durch ein genaueres Studium der physikalischen Eigenschaften dieser Substanz entschieden werden.

Die von uns gemachte Beobachtung, dass eine gegebene Probe Platinschwarz angenähert gleiche Volumina verschiedener Gase absorbiert, scheint darauf hinzuweisen, dass wir es hier mit einem Oberflächenphänomen zu thun haben, denn anderenfalls wäre es kaum verständlich, warum Wasserstoff, Sauerstoff, Kohlenoxyd und Schwefeldioxyd zu gleichen Volumina absorbiert werden sollten. Auf der anderen Seite steht die ebenso wichtige Thatsache, dass sowohl Stickstoff, wie Kohlendioxyd nur in verhältnismässig sehr geringer Menge absorbiert werden. Wenn wir ferner unser besonderes Augenmerk auf die Absorption von Sauerstoff durch Platinschwarz werfen, so neigt sich die Wagschale vorläufig zu gunsten der Annahme, dass in diesem Falle eine bestimmte Verbindung oder ein Oxyd entsteht.

Wenn die Absorption des Sauerstoffes durch Platinschwarz in erster Linie einfach eine physikalische Kondensation des Sauerstoffes in den kapillaren Poren des Platinschwarzes wäre, so müssten wir erwarten, dass eine Erhöhung der Temperatur entweder einen nur sehr kleinen Effekt ausüben oder einfach den kondensierten Sauerstoff wieder verflüchtigen würde. In Wirklichkeit aber ist eine Temperaturerhöhung von einer vermehrten Absorption begleitet, bis die Temperatur auf ca. 360—380° gestiegen ist, wo der Sauerstoff wieder abgegeben wird.

Dies Verhalten scheint der Annahme zu widersprechen, dass wir es hier mit einer physikalischen Kondensation oder Verflüssigung in den Poren zu thun haben. Indessen ist die Möglichkeit nicht ausge-

schlossen, dass es sich um eine feste Lösung handelt. In diesem Falle müsste Platin in allen verschiedenen Formen angenähert die gleiche Menge Sauerstoff absorbieren, wobei natürlich die Absorptionsgeschwindigkeit je nach dem Zustand des Platins sehr verschieden sein könnte. In Wirklichkeit aber absorbiert Platinschwarz ca. 100 Volumina Sauerstoff, während in keinem einzigen Falle sicher nachgewiesen ist, dass kompaktes Platin mehr als ein paar Volumina an seiner Oberfläche absorbiert hätte.

Wenn wir die Möglichkeit zulassen, dass die verschiedenen Formen des Platins allotrope Modifikationen sind, so hält die obige Beweisführung nicht mehr stich, was leicht durch einen Vergleich mit den Eigenschaften von rotem und gelbem Phosphor gezeigt werden kann. Da es reine Konventionssache ist, welchen von zwei Stoffen wir als Lösungsmittel, und welchen als gelöste Substanz bezeichnen, so kann man sagen, dass Schwefelkohlenstoff als löslich in gelben und als unlöslich in rotem Phosphor angesehen werden kann.

Im Anschluss an die Hypothese, dass die Absorption von Sauerstoff durch Platinschwarz möglicherweise einfach auf einer oberflächlichen Oxydation beruht, stellten wir einige Versuche an, um das Verhalten von Sauerstoff gesättigtem Platinschwarz mit dem niedrigsten Platinoxyd vergleichen zu können. Wir bereiteten uns einige Proben von Platinoxydulhydrat $Pt(OH)_2$ nach der von Julius Thomsen angegebenen Methode, durch Kochen einer verdünnten Lösung von Kaliumplatinchlorür K_2PtCl_4 mit der berechneten Menge von Ätzkali. Es gelang uns nicht, auf diesem Wege ein chlorfreies Präparat zu erhalten. Zu unserer Überraschung fanden wir, dass die Substanz, nachdem sie bei 100° getrocknet war, stets mehr als die theoretische Menge Sauerstoff enthielt, und dass diese Menge um so grösser zu sein schien, je länger das Trocknen ausgedehnt wurde. Beim Erhitzen auf höhere Temperaturen in einem Strome trockner Luft werden noch weitere Sauerstoffmengen absorbiert, aber zwischen 237 und 360° wird Sauerstoff wieder abgegeben. Diese Erscheinungen erinnern an das Verhalten von Platinschwarz, welches unter Atmosphärendruck bei ca. 360° seinen Sauerstoff abzugeben beginnt.

Platinoxydulhydrat scheint den grössten Teil seines Wassers bei ca. 200—250° zu verlieren, und das entstandene Platinoxydul PtO giebt seinen Sauerstoff im Vakuum sehr langsam bei 380° ab. Wie die folgende Tabelle zeigt, kann bei 444° ein grosser Teil des Sauerstoffs allmählich weggepumpt werden, jedoch ist zur vollständigen Zersetzung ein Erhitzen bis zur Rotglut erforderlich.

In den ersten 3 Stunden bei 444° ausgepumpt		8·50 ccm
Am zweiten Tage	„ „ „	15·45
„ dritten „	„ „ „	2·50
„ vierten „	„ „ „	1·39
„ fünften „	„ „ „	1·02
„ sechsten „	„ „ „	0·63
Bei 460°	„	4·56
„ Rotglut	„ „ „	6·68
		40·73

Zufolge einer vorherigen Analyse desselben Präparats hätten 41·01 ccm erhalten werden müssen.

Platinschwarz und Platinoxydul scheinen sich in vieler Hinsicht ähnlich zu verhalten, nur entweicht der Sauerstoff beim Erhitzen im Vakuum aus dem Oxyd langsamer und bei einer etwas höheren Temperatur.

Wenn auch einige wesentliche Analogien uns die Annahme nahe legen, dass die Absorption von Sauerstoff durch Platinschwarz einfach in einer oberflächlichen Oxydation des fein zerteilten Metalles besteht, so kann trotzdem dieses Problem noch nicht als definitiv gelöst angesehen werden.

Entweder ein sehr merkwürdiges Zusammentreffen, oder auch das schwerwiegendste Argument zu gunsten der Ansicht, dass die Absorption von Sauerstoff einfach in einer oberflächlichen Oxydation besteht, wird von der Thomsenschen[1]) Bestimmung der Bildungswärme von Platinoxydulhydrat geliefert.

Thomsen fand, dass die Reaktion

$$\mathrm{Pt} + O + \mathrm{H_2O} = \mathrm{Pt(OH)_2} + 179\,\mathrm{K.}$$

179 K. pro 16 g Sauerstoff entwickelt, während wir für die Absorption der gleichen Menge Sauerstoff durch Platinschwarz 176 K. fanden; das zur obigen Reaktion erforderliche Wasser ist stets im Platinschwarz vorhanden.

[1]) Thermochemische Untersuchungen III, 429.

Das Gleichgewicht $CO + H_2O \leftrightarrows CO_2 + H_2$ und das Studium der Explosivstoffe.

Von

C. Hoitsema.

§ 1.

Je mehr unsere Kenntnisse vom Verlauf chemischer Reaktionen zunehmen, umsomehr tritt die Allgemeingültigkeit der beiden folgenden Regeln in den Vordergrund: 1. alle chemischen Reaktionen sind umkehrbar; 2. bei steigender Temperatur nimmt die Geschwindigkeit jeder chemischen Reaktion zu. Indem der zweite Ausspruch sich bei jeder neuen Gruppe von Geschwindigkeitsmessungen aufs neue bewährt, so dass kein einziger widersprechender Fall bekannt ist —, wird man die Evidenz des ersten Satzes für die meisten Fälle nicht behaupten können. Es stellt sich jedoch immer mehr und mehr heraus, abgesehen von den wenigen, viel angeführten, deutlich umkehrbaren Reaktionen, dass es besser sein wird, den einseitigen Verlauf der meisten anderen Reaktionen als einen speziellen Fall zu betrachten. Man kann nämlich der entgegengesetzten Reaktion unter den herrschenden Umständen eine äusserst minimale (praktisch oft nicht wahrnehmbare) Geschwindigkeit zuschreiben, welche sie für die Beobachtung unzugänglich macht; nach 2. wird z. B. durch Temperaturerhöhung diese Schwierigkeit aufgehoben werden können.

In der allgemeinen Form einer chemischen Umsetzung zwischen zwei Systemen lassen sich hiernach in der Praxis drei nicht streng geschiedene Stadien unterscheiden: 1. das „falsche Gleichgewicht" nach Duhem, wo beide Systeme sich nebeneinander befinden, ohne merkbare Umsetzung in endlicher Zeit; 2. die „einseitige" Reaktion; 3. das wahre Gleichgewicht zwischen beiden Reaktionen. Bei gleichgerichteter Änderung der Umstände, in welchen die Stoffe sich befinden, gehen die verschiedenen Gebiete allmählich ineinander über. Der Einfluss der Temperaturänderungen ist am meisten studiert.

Man fördert den Zweck, dass die gegebene Vorstellung von der Sache (welche den Hauptvorzug besitzt, dass nach ihr alle chemischen

Reaktionen wirklich gleichförmig verlaufen), auf immer festerem Boden ruht, wenn man das Studium mehrerer Reaktionen nach verschiedenen Seiten hin ausbreitet. Besonders wird es erwünscht sein, die Bedingungen für die Umkehrungen der „einseitigen" Reaktionen festzusetzen, oder um von den „doppelten" Reaktionen die Beschränkung auf eine der beiden Wirkungen zu erforschen, worüber auch wohl fortwährend gearbeitet wird.

Indem ich für diesen Zweck mich bemühte, das Wissenswerte von den beiden Reaktionen $CO + H_2O \leftrightarrows CO_2 + H_2$, so weit bekannt, zusammenzustellen, fand ich auf dem Gebiete der Explosionen[1]) Material, das noch nicht genügend ausgenützt war. Vor allem meine ich hiermit die nicht sehr alten Wahrnehmungen von Macnab und Ristori[2]) über Wärmeentwicklungen und Zusammensetzung der entstandenen Gasmischungen bei Explosion von verschiedenen (meistens gebräuchlichen) Explosionsstoffen (oder Mischungen solcher). Die Zusammensetzung der Explosivprodukte von Schiessbaumwolle (mit kleinerem oder grösserem Stickstoffgehalt) kannte man schon längere Zeit[3]); Kohlenoxyd, Kohlensäure, Wasser, Wasserstoff und Stickstoff werden gebildet und unter besonderen Umständen noch Methan. Nun sind die modernen rauchschwachen Pulver, auf welche sich die Mehrzahl der Bestimmungen von M. und R. beziehen (siehe weiter unten), entweder Schiessbaumwolle oder Mischungen von solcher mit mehr oder weniger Nitroglycerin und bisweilen noch einigen anderen, in geringer Menge zugefügten Stoffen. Wenn sie[4]) explodieren, entstehen immer die genannten gasförmigen Produkte, nur in verschiedenen Mengen. Weil bei den in der Gasmischung herrschenden Temperaturen und Spannungen Stickstoff immer nur ungebunden auftritt, ohne dass er an etwaigen Reaktionen teilnimmt, giebt uns also der grössere Teil dieser Bestimmungen Beispiele vom Vorkommen des obengenannten Gleichgewichtes, ohne oder mit nur geringen fremden Einflüssen. Aus den Analysenangaben geht hervor, dass Sumpfgas nur zu einem sehr geringfügigen Betrag gebildet wird, weshalb dieses Gas ausser Betrachtung bleiben kann. Es wird übrigens mit einigen der anderen Gase (H_2O, CO_2) in Wechselwirkung[5]) stehen.

---

[1]) Es wurde auf das Vorkommen dieses Gleichgewichts bei Explosion einiger fester Explosivstoffe von Sarrau und Vieille aufmerksam gemacht (Compt. rend. **105**, 1222. 1887). [2]) Proc. Roy. Soc. **56**, 8 (1894).

[3]) Z. B. aus Bestimmungen von Sarrau und Vieille: Mémor. des Poudres et Salpêtres **2**, 126. (1885).

[4]) Auch ist dies noch der Fall bei sehr wenigen anderen festen Explosivstoffen, worüber unsere Kenntnisse jedoch viel unvollständiger sind.

[5]) Siehe Lang, diese Zeitschr. **2**, 165 (1888).

Mit den Resultaten der Behandlung dieses Materials müssen dann die schon älteren theoretischen und experimentellen Untersuchungen von Horstmann[1]) über Zusammensetzung der Produkte bei der Verpuffung von Wasserstoff-Kohlenoxyd-Mischungen mit Sauerstoff verglichen werden. Diese Untersuchungen hatten schon damals Horstmann zu der Überzeugung geführt, welche er ausführlich begründet, dass hier ein Fall eines Gleichgewichtes zwischen vier Gasen vorliegt, welches von einer Gleichgewichtskonstante („Affinitätskoëffizienten") reguliert wird, welche sich mit der Temperatur veränderlich zeigte. Nun können einerseits die Ergebnisse der Horstmannschen Versuche durch neue Temperaturberechnungen mit Hilfe späterer Erfahrungen auf den jetzigen Stand unserer Kenntnis gebracht werden, was neue Resultate liefern wird, welche mit der Theorie übereinstimmen, und müssen andererseits Abweichungen von den M. und R.schen Wahrnehmungen festgestellt und so womöglich auf ihre mutmasslichen Ursachen zurückgeführt werden.

Eine Besprechung des auf anderen Wegen über das genannte Gleichgewicht Gefundenen möge vorangehen.

Bei Zimmertemperatur können wir durch Jahre eine Mischung von Kohlenoxyd und Wasserdampf oder von Kohlensäure und Wasserstoff aufbewahren, ohne dass eine Änderung zu beobachten sein wird; die Reaktionsgeschwindigkeiten sind praktisch gleich Null. Durch Temperatursteigung können sie einen merkbaren Wert erlangen. Nach Naumann und Pistor[2]) fällt bei steigender Temperatur zuerst die Reaktion $\rightarrow$ in das Gebiet der Messbarkeit; bei ihren Versuchen konnte die Wirkung bei einer Temperatur von gut 600° beobachtet werden.

Wirklich lässt sich diese Reaktion leicht ausführen, wenn man die Erhitzung in einem Glaserschen Verbrennungsofen stattfinden lässt und das Glasrohr mit Porzellanscherben anfüllt. Das Kohlenoxyd wird aus einem Gasbehälter mit sehr verdünnter Kalilauge durch in einem Kölbchen befindliches Wasser und weiter nach dem Glasrohr geleitet; das Kölbchen, von einem Becherglas umgeben, in das man fast kochendes Wasser giesst, ist leicht auf $\pm$ 80° zu halten (die Wasserdampfspannung bei dieser Temperatur ist etwa $^1/_2$ Atm.). Wenn noch das Kohlenoxyd direkt hinter dem Gasbehälter eine Waschflasche mit Kalkwasser passieren muss, und wiederum eine hinter der erhitzten Röhre, so ist eine Bildung von Kohlensäure bei der erreichten Temperatur durch eine Trübung der zweiten Flasche, während die erste klar blieb, leicht sichtbar

[1]) Verhandl. des naturhist. medic. Vereins zu Heidelberg (1876) 177; (1877) 33; (1879) 177.

[2]) Berl. Ber. 18, 2894 (1885).

zu machen. Nach Austreibung der Luft aus dem Glasrohr unter Erhitzung bis zum Glühen wird in wenigen Minuten bei Fortsetzung der Erwärmung die Reaktion deutlich auftreten. Sie ist sehr gut als Vorlesungsversuch anzuwenden.

Die entgegengesetzte Reaktion $CO_2 + H_2 \rightarrow CO + H_2O$ konnte dagegen[1]) nicht beobachtet werden bei Temperaturen bis zu $\pm 900^{\circ}$. Ich habe noch versucht, durch eine empfindlichere Reaktion (mittels Absorption in Blut und spektralanalytischer Untersuchung desselben), als die genannten Forscher anwendeten, eine geringe Wirkung bei der Temperatur eines Glaserschen Ofens aufzudecken; jedoch vergebens bei einer Erhitzung von 1—2 Stunden; die praktische untere Temperaturgrenze liegt also höher.

Fest steht also, dass von den beschriebenen Reaktionen zuerst die Umsetzung[2]) $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$ bei steigender Temperatur einen bestimmbaren Wert erhält, während noch die andere Reaktion eine für die Beobachtung unmerkliche Geschwindigkeit haben wird. Das heisst: die Reaktion fängt einseitig an, und das Gleichgewichtsgebiet zwischen beiden Reaktionen wird erst allmählich bei höherer Temperatur erreicht.

Die Gleichgewichtskonstante K, das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstante der Reaktion $CO_2 + H_2 \rightarrow$ zu derjenigen von $CO + H_2O \rightarrow$, wird daher einen von nahezu Null allmählich ansteigenden Wert erhalten. Wegen Mangel an quantitativen Bestimmungen können wir bei den niedrigsten Temperaturen diesen Verlauf nicht durch Zahlenwerte verdeutlichen.

Für bessere Wahrnehmungen über dieses Gleichgewicht werden wir daher höhere Temperaturen anwenden müssen. Wir wissen nicht, wo ungefähr dieses Gebiet anfängt, doch sicher ist es schon lange erreicht bei denjenigen Temperaturen, welche bei verschiedenen Explosionen auftreten. Und es werden also die Analysen jener Explosionsprodukte sehr gut (gleich wie die obengenannten Horstmannschen Gasexplosionen) zu Berechnungen für unser Gleichgewicht dienen können.

In der Praxis erhebt sich jedoch eine Schwierigkeit, welche bei den genannten Untersuchungen von Macnab und Ristori nicht ge-

[1]) Naumann und Pistor, a. a. O. S. 2724.

[2]) Die Wirkung von Wasserdampf auf Kohlenoxyd ist noch einmal zum Zwecke quantitativer Kenntnis in Naumanns Laboratorium von Lang untersucht (a. a. O. S. 179). Die angegebenen Zusammensetzungen von auf $\pm 950^{\circ}$ erhitzten Gasgemischen dürfen jedoch nicht zur Berechnung eines Gleichgewichtszustandes angewendet werden, weil es unmöglich war (wie aus den Angaben hervorgeht, in Gegensatz mit Langs eigenen Folgerungen), dass bei den gegebenen Umständen ein Gleichgewicht erreicht wurde.

nügend aus dem Wege geräumt wurde. Es wurde nämlich nicht genau diejenige Gasmischung analysiert, welche gerade im Momente nach der Explosion und im Augenblicke der Maximaltemperatur anwesend war, sondern in den meisten Fällen wurden die Gase für die Analyse aus dem Explosionsraum erst entnommen, nachdem dieser schon in Berührung mit seiner Umgebung (also meistens mit dem Wasser eines Kalorimeters für eine gleichzeitige Bestimmung der Wärmeentwicklung) wieder zur Anfangstemperatur abgekühlt war. Hierbei war, vielleicht nicht lange, aber doch immer einigermassen der Gasmischung die Gelegenheit gegeben, um, je nachdem die Temperatur sank, ihre Zusammensetzung mehr oder weniger zu ändern. Man kann es wahrscheinlich finden, dass dieser auftretende Nebenumstand keinen relativ grossen Einfluss haben wird; doch liegt hier eine Fehlerquelle vor. Ist einmal die Temperatur so weit gesunken, dass die Schnelligkeit der Gasreaktionen nur noch einen unbedeutenden Wert hat, so bleibt weiter die Zusammensetzung [1]) unverändert.

Wiewohl also von den meisten Explosivstoffen nicht mit Bestimmtheit behauptet werden kann, dass die Zusammensetzung ihrer Produkte im Momente der Explosion genau diejenige sein wird, welche aus den Analysen folgt, werden wir doch diese Analysen, vor allem zur Vergleichung der Resultate von zusammengehörenden Bestimmungen verwenden können; hierbei braucht man nicht den Umstand aus dem Auge zu verlieren, dass alle Analysendata mit einem (wenn auch nicht grossen) Fehler behaftet sind, welcher aber bei gleichartigen Zusammensetzungen in derselben Richtung geht.

Die Gasexplosionen unter geringem Druck (in Eudiometern) der Horstmannschen Versuche unterliegen der genannten Beschwerde in viel geringerem Masse, weil die Abkühlungsdauer wegen der geringen Dichte der Gase eine vielfach kleinere sein muss. Die aus ihnen resultierenden Data müssen daher der Wahrheit näher liegen; ein Unterschied zwischen den beiden Serien wird also wohl zu erwarten sein.

---

[1]) Eine so geschwinde Abkühlung, wie schon von Deville bei seinen bekannten Dissociationsversuchen mit dem Kalt-Warm-Rohr eingeführt wurde, hätte man hier am besten erreichen können, indem man die durch eine Explosion entstandene Gasmischung unmittelbar in den Stand gesetzt hätte (z. B. durch Überführung in einen stark gekühlten, luftleeren Raum mittels einer durch die Explosion automatisch sich öffnenden Hahnes), sich stark auszudehnen. Am meisten haben die Bestimmungen der Explosionsprodukte von Schiessbaumwolle und Pulverarten von Karolyi (Pogg. Ann. **118**, 544. 1863) dieser Forderung genügt; der Explosivstoff befand sich dabei in einem Cylinder, in der Mitte einer grossen luftleeren Bombe aufgehängt.

§ 2.

Von dem vorliegenden Material mögen zuerst die in Tabelle 1 eingesetzten Bestimmungen von Macnab und Ristori (s. o.) angeführt werden. Angaben über englisches E.C- und S.S-Sportingpowder konnten nicht verwertet werden, weil beide feste Produkte in nicht bekannter Menge und Zusammensetzung liefern. Ebensowenig diejenige von französischem B.N-Pulver, dessen Zusammensetzung mir nicht genau bekannt ist, das aber sehr wahrscheinlich anorganische Nitrate enthält.

Tabelle 1.

Nr.	Wärme-entwicklung per g in g-Kal.	Zusammensetzung der Gasmischung in Volumina					
		CO_2	CO	CH_4	H	N	H_2O
I.	943	18·7	47·9	0·8	17·4	15·2	28
II.	864	14·2	50·1	0·3	20·5	14·9	21
III.	1253	24·9	40·3	0·7	19·4	13·6	36
IV.	1291	33·1	35·4	0·5	10·1	20·9	39
V.	1317	35·9	32·6	0·3	9·0	22·2	42
VI.	1061	22·3	45·4	0·5	14·9	16·9	30
VII.	1349	36·5	32·5	0·2	8·4	22·4	44
VIII.	1410	41·8	27·5	0·0	6·0	24·7	45
IX.	1062	21·7	45·4	0·1	15·7	17·1	33·5
X.	1159	26·6	40·8	0·1	12·0	20·5	35·5
XI.	1280	26·7	39·8	0·5	12·8	20·2	37·5

Diese Explosivstoffe, welche alle nur gasförmige Produkte lieferten, sind die folgenden: I. Schiessbaumwolle von Troisdorf; II. englisches Rifleite; III. englisches Cordit; IV. deutsches Ballistit; V. italienischer und spanisches Ballistit; VI. englische nicht gelatinierte Schiessbaumwolle mit einem Stickstoffgehalt von 13·3 %; VII. 50 % Schiessbaumwolle (12·24 % N) und 50 % Nitroglycerin; VIII. 50 % Schiessbaumwolle (13·3 % N) und 50 % Nitroglycerin; IX. 80 % Schiessbaumwolle (12·2 % N) und 20 % Nitroglycerin; X. 80 % Schiessbaumwolle (13·3 % N) und 20 % Nitroglycerin; XI. 35 % Schiessbaumwolle (13·3 % N), 60 % Nitroglycerin und 5 % Vaselin. Die Ziffern sind der angeführten Mitteilung entnommen, ausser den Angaben über den Wasserdampfgehalt in der letzten Kolumne, welche ich aus den Totalvolumina des Wasserdampfes und der anderen Gase berechnen konnte.

Wenn wir den so geringen Methangehalt ausser Betracht lassen, können wir sagen, dass im Momente der Explosion ein Gleichgewicht zwischen Kohlenoxyd und Wasserdampf einerseits und Kohlensäure und Wasserstoff andererseits herrschte. Die Unterschiede bei den verschiedenen Körpern sind den verschiedenen Temperaturen zuzuschreiben, welche erreicht wurden. Diese müssen für unseren Zweck bestimmt

nügend aus dem Wege geräumt wurde. Es wurde nämlich nicht genau diejenige Gasmischung analysiert, welche gerade im Momente nach der Explosion und im Augenblicke der Maximaltemperatur anwesend war, sondern in den meisten Fällen wurden die Gase für die Analyse aus dem Explosionsraum erst entnommen, nachdem dieser schon in Berührung mit seiner Umgebung (also meistens mit dem Wasser eines Kalorimeters für eine gleichzeitige Bestimmung der Wärmeentwicklung) wieder zur Anfangstemperatur abgekühlt war. Hierbei war, vielleicht nicht lange, aber doch immer einigermassen der Gasmischung die Gelegenheit gegeben, um, je nachdem die Temperatur sank, ihre Zusammensetzung mehr oder weniger zu ändern. Man kann es wahrscheinlich finden, dass dieser auftretende Nebenumstand keinen relativ grossen Einfluss haben wird; doch liegt hier eine Fehlerquelle vor. Ist einmal die Temperatur so weit gesunken, dass die Schnelligkeit der Gasreaktionen nur noch einen unbedeutenden Wert hat, so bleibt weiter die Zusammensetzung [1]) unverändert.

Wiewohl also von den meisten Explosivstoffen nicht mit Bestimmtheit behauptet werden kann, dass die Zusammensetzung ihrer Produkte im Momente der Explosion genau diejenige sein wird, welche aus den Analysen folgt, werden wir doch diese Analysen, vor allem zur Vergleichung der Resultate von zusammengehörenden Bestimmungen verwenden können; hierbei braucht man nicht den Umstand aus dem Auge zu verlieren, dass alle Analysendata mit einem (wenn auch nicht grossen) Fehler behaftet sind, welcher aber bei gleichartigen Zusammensetzungen in derselben Richtung geht.

Die Gasexplosionen unter geringem Druck (in Eudiometern) der Horstmannschen Versuche unterliegen der genannten Beschwerde in viel geringerem Masse, weil die Abkühlungsdauer wegen der geringen Dichte der Gase eine vielfach kleinere sein muss. Die aus ihnen resultierenden Data müssen daher der Wahrheit näher liegen; ein Unterschied zwischen den beiden Serien wird also wohl zu erwarten sein.

[1]) Eine so geschwinde Abkühlung, wie schon von Deville bei seinen bekannten Dissociationsversuchen mit dem Kalt-Warm-Rohr eingeführt wurde, hätte man hier am besten erreichen können, indem man die durch eine Explosion entstandene Gasmischung unmittelbar in den Stand gesetzt hätte (z. B. durch Überführung in einen stark gekühlten, luftleeren Raum mittels einer durch die Explosion automatisch sich öffnenden Hahnes), sich stark auszudehnen. Am meisten haben die Bestimmungen der Explosionsprodukte von Schiessbaumwolle und Pulverarten von Karolyi (Pogg. Ann. **118**, 544. 1863) dieser Forderung genügt; der Explosivstoff befand sich dabei in einem Cylinder, in der Mitte einer grossen luftleeren Bombe aufgehängt.

§ 2.

Von dem vorliegenden Material mögen zuerst die in Tabelle 1 eingesetzten Bestimmungen von Macnab und Ristori (s. o.) angeführt werden. Angaben über englisches E.C- und S.S-Sportingpowder konnten nicht verwertet werden, weil beide feste Produkte in nicht bekannter Menge und Zusammensetzung liefern. Ebensowenig diejenige von französischem B.N-Pulver, dessen Zusammensetzung mir nicht genau bekannt ist, das aber sehr wahrscheinlich anorganische Nitrate enthält.

Tabelle 1.

Nr.	Wärme-entwicklung per g in g-Kal.	Zusammensetzung der Gasmischung in Volumina					
		CO_2	CO	CH_4	H	N	H_2O
I.	943	18·7	47·9	0·8	17·4	15·2	28
II.	864	14·2	50·1	0·3	20·5	14·9	21
III.	1253	24·9	40·3	0·7	19·4	13·6	36
IV.	1291	33·1	35·4	0·5	10·1	20·9	39
V.	1317	35·9	32·6	0·3	9·0	22·2	42
VI.	1061	22·3	45·4	0·5	14·9	16·9	30
VII.	1349	36·5	32·5	0·2	8·4	22·4	44
VIII.	1410	41·8	27·5	0·0	6·0	24·7	45
IX.	1062	21·7	45·4	0·1	15·7	17·1	33·5
X.	1159	26·6	40·8	0·1	12·0	20·5	35·5
XI.	1280	26·7	39·8	0·5	12·8	20·2	37·5

Diese Explosivstoffe, welche alle nur gasförmige Produkte lieferten, sind die folgenden: I. Schiessbaumwolle von Troisdorf; II. englisches Rifleite; III. englisches Cordit; IV. deutsches Ballistit; V. italienischer und spanisches Ballistit; VI. englische nicht gelatinierte Schiessbaumwolle mit einem Stickstoffgehalt von 13·3 %; VII. 50 % Schiessbaumwolle (12·24 % N) und 50 % Nitroglycerin; VIII. 50 % Schiessbaumwolle (13·3 % N) und 50 % Nitroglycerin; IX. 80 % Schiessbaumwolle (12·2 % N) und 20 % Nitroglycerin; X. 80 % Schiessbaumwolle (13·3 % N) und 20 % Nitroglycerin; XI. 35 % Schiessbaumwolle (13·3 % N), 60 % Nitroglycerin und 5 % Vaselin. Die Ziffern sind der angeführten Mitteilung entnommen, ausser den Angaben über den Wasserdampfgehalt in der letzten Kolumne, welche ich aus den Totalvolumina des Wasserdampfes und der anderen Gase berechnen konnte.

Wenn wir den so geringen Methangehalt ausser Betracht lassen, können wir sagen, dass im Momente der Explosion ein Gleichgewicht zwischen Kohlenoxyd und Wasserdampf einerseits und Kohlensäure und Wasserstoff andererseits herrschte. Die Unterschiede bei den verschiedenen Körpern sind den verschiedenen Temperaturen zuzuschreiben, welche erreicht wurden. Diese müssen für unseren Zweck bestimmt

werden. Wir folgen hierbei der von Mallard und Le Chatelier angegebenen Berechnungsart, welche uns die Temperatur als eine Wurzel einer quadratischen Gleichung $Q = At + Bt^2$ giebt; hier ist Q die für das kg entwickelte Wärmemenge (die in Tab. 1 genannten Werte vermindert, um die durch die Kondensation des gebildeten Wasserdampfes entwickelte Wärme); $A = \Sigma na$, $B = \Sigma nb$; die n geben die Zahlen der per kg Explosivstoff gebildeten g-Mol der verschiedenen Gase. Die Werte für die Konstanten a und b stammen aus denjenigen der mittleren spezifischen Wärmen zwischen 0 und t^0, welche die Form $a + bt$[1]) haben. Die folgenden für diese Konstanten von Mallard und Le Chatelier[2]) abgeleiteten Werte (aus Sarrau und Vieilleschen Druckbestimmungen an flüssigen und festen Explosivstoffen) sind bei den Berechnungen angewendet.

für permanente Gase	$4{\cdot}76 + 0{\cdot}00122t$
für Kohlensäure	$6{\cdot}50 + 0{\cdot}00387t$
für Wasserdampf	$5{\cdot}78 + 0{\cdot}00286t$.

In Tabelle 2 enthält Kol. I die Nummern der Stoffe (wie oben); Kol. II die aus Tab. 1 berechnete Gleichgewichtskonstante K der Reaktionen $n_1 CO + n_2 H_2O \leftrightarrows n_3 CO_2 + n_4 H_2$. Diese ist gleich dem Verhältnis der Geschwindigkeitskonstante der Reaktion ← zu derjenigen der Reaktion → und also auch gleich dem Verhältnis $n_1 n_2 : n_3 n_4$; die n verhalten sich wie die relativen Volumina der Gase. Kol. III giebt die berechneten Temperaturen.

Tabelle 2.

	Gleichgewichtskonstante K	Temperatur
I.	4·13	2280
II.	3·62	2115
III.	4·11	2490
IV.	4·14	2680
V.	4·24	2740
VI.	4·10	2415
VII.	4·67	2730
VIII.	4·94	2880
IX.	4·47	2350
X.	4·54	2535
XI.	4·56	2650

Wenn wir vorläufig III, IV und V aussondern, und wir ordnen die übrigen nach der Reihenfolge der Temperaturen (II, I, IX, VI, X, XI,

[1]) Berthelot und Vieille, Compt. rend. **98**, 770. 852 (1884).

[2]) Wied. Ann. Beibl. **14**, 364 (1890).

VII, VIII) dann stellt sich heraus, wie die Gleichgewichtskonstante mit der Temperatur steigt. (Bei den niedrigsten Temperaturen hat K, wie wir oben sahen, auch die kleinsten Werte.) Es ist bemerkenswert, wie diese allmähliche Änderung, ungeachtet der Schwierigkeiten der Bestimmungen, so regelmässig an den Tag tritt. III, IV und V geben einigermassen abweichende Werte, welche jedoch ebenso sehr mit der Temperatur allmählich zunehmen. Im Gegensatz zu allen anderen waren letztere drei Proben von fabrikmässig hergestellten Explosivstoffen, und so können die hierbei gewöhnlich zugefügten geringen Beimischungen vielleicht das ein wenig abweichende Verhalten erklären.

§ 3.

Die Horstmannschen Bestimmungen hatten den Zweck, zu untersuchen, wie sich eine unzureichende Sauerstoffmenge bei der Explosion von Mischungen von Wasserstoff und Kohlenoxyd zwischen beide Gase teilte, über welche Aufgabe schon früher von Bunsen, E. von Meyer u. a. gearbeitet worden war, und welche mit anderen Gasen auch nachher oftmals in Angriff genommen worden ist. Die genannte Arbeit enthält reichhaltiges Material: mehrere ausführliche Versuchsreihen an verschiedenen H-CO-Mischungen, bisweilen zuvor mit Kohlensäure, Wasserdampf oder Stickstoff vermischt und genügende Angaben für die von mir gewünschten Berechnungen. Horstmann selbst giebt schon die Werte für die Gleichgewichtskonstante K (siehe oben) abgeleitet aus den Zusammensetzungen der Gasmischungen, welche durch die Explosion entstanden. Hier müssen wir also wieder die nach (jedenfalls sehr schneller) Abkühlung bestimmte Zusammensetzung für den Zustand bei der Maximaltemperatur gelten lassen. Diese Werte (γ bei Horstmann) waren im allgemeinen verschieden für verschiedene Anfangszusammensetzungen; doch waren Regelmässigkeiten in den Resultaten bei regelmässiger Änderung der Anfangsbedingungen zu erkennen. Jetzt wissen wir, dass die gefundenen Ergebnisse auf einigermassen andere Weise verglichen werden müssen. Zu den Gleichgewichtskonstanten für die bei der Explosionstemperatur reagierenden Gase müssen (abgesehen von den wenig beeinflussenden Druckunterschieden) die zugehörigen Temperaturen berechnet werden.

Ich habe dies für den grössten Teil der vorliegenden Versuche ausgeführt; die gegebenen Data sind ausreichend zur Berechnung der Gaszusammensetzung nach der Explosion; hieraus kann dann die Wärmeentwicklung der Reaktion, welche stattgefunden hatte, und somit auch

die erreichte Temperatur bestimmt werden. Für letztere habe ich auch hier wieder die Formeln für die spezifischen Wärmen von Gasen bei hohen Temperaturen von Mallard und Le Chatelier (siehe oben) angewendet. Die zehn Serien von Bestimmungen Horstmanns aus seiner zweiten Abhandlung habe ich für diesen Zweck verwertet, mit Ausnahme von Serie I, weil der genannte Forscher selbst diese Reihe mit einem Fehler behaftet glaubt, und von Serie IX, da es mir sehr wahrscheinlich vorkommt, dass die sonstige Regelmässigkeit der Resultate, welche sonst überall auftritt, infolge eines Druckfehlers hier nicht wiedergefunden wird.

So wurde jetzt gefunden, dass in allen Serien bei steigender Temperatur die Gleichgewichtskonstante zuerst zunimmt, ein Maximum erreicht und dann wieder fällt. In der folgenden Tabelle habe ich für jede Serie die für die Nähe des Maximums berechneten Werte eingeführt.

Tabelle 3.

Nr.	K	Temperatur
	Serie II.	
24	4·96	2174
17	6·01	2454
18	6·49	2762
19	6·27	2598
20	5·78	3057
21	5·00	3475
	Serie III.	
32	4·78	2231
30	5·71	2347
28	5·98	2598
26	5·51	3344
	Serie IV.	
35	5·23	2377
41	5·48	2834
38	5·25	3106
36	4·17	3477
	Serie V.	
51	5·00	2171
54	6·08	2389
53	6·25	2667
52	5·78	2799
49	6·03	2993
48	4·54	3430
	Serie VI.	
61	4·84	2167
64	6·32	2443
70	6·43	2658
62	5·67	2967
63	4·90	3386
	Serie VII.	
83	6·22	2373
80	6·04	2378
78	6·85	2672
82	5·85	2978
81	5·07	3142
	Serie VIII.	
92	5·10	2160
101	5·83	2758
100	5·94	2889
98	5·76	3115
	Serie IX.	
124	5·45	2277
129	6·20	2477
130	5·92	2869
132	5·71	2925

Wie aus diesen Ziffern hervorgeht oder noch besser aus einer graphischen Darstellung von durch die gefundenen Punkte gezogenen

Kurven, wird, ungeachtet der weit auseinandergehenden ursprünglichen Zusammensetzungen, ungefähr dasselbe Maximum[1]) erreicht, und fällt dieses Maximum bei nicht sehr verschiedenen Temperaturen. Diese Temperaturen und Maxima sind, abgelesen aus der graphischen Darstellung, die folgenden:

Tabelle 4.

Serie	K	Temperatur
II.	6·5	2725
III.	6·0	2500
IV.	5·5	2800
V.	6·25	2550
VI.	6·5	2550
VII.	6·85	2700
VIII.	6·0	2950
X.	6·3	2600

Der mittlere Wert hieraus für K_{max} ist 6·25 bei einer Temperatur von 2670°.

Dieser Verlauf der Erscheinung, der von der Horstmannschen Berechnung abweicht, stimmt mit theoretischen Postulaten überein, wie wir später sehen werden. Zugleich werden die in § 2 gefundenen Beziehungen zwischen demselben Gleichgewicht und der Temperatur zu einem Vergleich dienen können.

§ 4.

Die aus den verschiedenen Berechnungen folgende Änderung der Gleichgewichtskonstante mit der Temperatur ist eine solche, wie sie zu erwarten war. Denn bei der Reaktion $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$ wird Wärme entwickelt. Diese Wärmeentwicklung, welche für 1 g-Mol Kohlenoxyd und Wasser, dem Unterschied der Bildungswärmen von Kohlensäure einerseits und von Kohlenoxyd und Wasser andererseits (von jedem Gase 1 g-Mol) gleich ist, beträgt bei 15° 10·1 Kal. (die Bildungswärmen sind den neuesten Berthelotschen Angaben, 1895, entnommen). Sie fällt mit der Temperatur[2]), weil die spez. Wärmen

[1]) Nur Serie IV weicht etwas mehr ab. Auch in der dritten Abhandlung kommen, bei anderen Verhältnissen, noch etwas höhere Maxima vor.

[2]) Bei den älteren spezifischen Wärmen dieser Gase, von Sarrau aus Druckmessungen an explosiven Gasmischungen von Berthelot und Vieille berechnet, würde jener Unterschied gleich Null sein; d. h. die Wärmeentwickelung würde nicht mit der Temperatur sich ändern, und daher auch nicht die Gleichgewichtskonstante; wir wissen jetzt, dass dies nicht mit den Beobachtungen stimmt.

von $CO + H_2O <$ die von $CO_2 + H_2$. Die stets abnehmende Wärmeentbindung (positiv bei 15°) muss schliesslich einmal Null und bei noch höherer Temperatur negativ werden. In dem Moment, wo die Wärmeentwicklung das Zeichen wechselt, muss auch die zuvor immer langsamer steigende Konstante K ihr Maximum erreicht haben und weiter wieder fallen. Man sieht, dass dies qualitativ vollkommen in Übereinstimmung ist mit den von mir berechneten Horstmannschen Beobachtungen. Ich hoffte, dieselbe Erscheinung auch an den eher angeführten Bestimmungen mit nicht-gasförmigen Explosivstoffen konstatieren zu können; gegen meine Erwartung kann aus letzteren Berechnungen nur der mit der Temperatur ansteigende Wert der Gleichgewichtskonstante abgeleitet werden, ohne dass das Maximum erreicht wird.

Ein Vergleich der beiden Serien von Berechnungen verschiedenen Ursprungs lehrt das folgende: Bei den mitgeteilten hohen Temperaturen sind die aus den explosiven Gasmischungen abgeleiteten Werte immer höher als die aus den Explosionen anderer Körper. Wenn wir jedoch die so enorm verschiedenen Werte, welche die Gleichgewichtskonstante bei sich ändernder Temperatur annehmen kann, berücksichtigen und auch noch bedenken, wie geringe Fehler in den Analysenresultaten relativ grossen Einfluss auf die Konstante haben, so kann die Übereinstimmung als sehr genügend betrachtet werden. Die Abweichung ist übrigens auch eine solche, wie wir sie vorhersehen könnten. Sahen wir doch, wie bei den Versuchen mit den festen Explosivstoffen wegen ihrer grösseren Dichten ein Temperaturausgleich mit der Umgebung unmittelbar nach der Explosion nicht so schnell von Statten gehen wird, wie bei den Gasexplosionen. Eine Gleichgewichtsänderung wird daher mehr in dem ersten, als in dem zweiten Falle stattfinden können; diese muss übrigens bei abnehmender Temperatur in solcher Richtung geschehen, dass die Konzentrationen der CO- und H_2O-Molekeln abnehmen, die der CO_2- und H-Molekeln zunehmen können; die Konstante wird sich also vermindern. In derselben Richtung geht die Abweichung[1]) zwischen beiden Beobachtungsserien.

Wie gesagt, wurde ein Maximum bei den englischen Versuchen nicht erreicht. Abgesehen vom Versuche VIII, der jedoch allein steht,

[1]) Ein Einfluss der Unterschiede in den entwickelten Gasspannungen, welche thatsächlich bei den verschiedenen Versuchen geherrscht haben, kann schwer zur Erklärung herangezogen werden, da die Volumenunterschiede der ursprünglichen und der gebildeten Gase bei der besprochenen Reaktion nur äusserst gering und auch die Druckunterschiede nicht enorm gross waren.

stiegen aber auch die Temperaturen kaum bis zu dem Werte an, welcher zu dem oben gefundenen Maximum der Konstante gehört. Wären Versuche z. B. an Mischungen von Schiessbaumwolle und Nitroglycerin mit höherem Gehalt an letzterem ausgeführt worden, so würden auch hier höhere Temperaturen erreicht worden sein, und es hätte sich dann auch dabei ein abnehmender Wert der Konstante herausstellen müssen.

Die Temperatur, wo das besprochene Maximum eintritt, ist, wenigtens ungefähr, mit Hilfe der spez. Wärmen zu berechnen. Bei der Anwendung der wahrscheinlichsten Werte von Mallard und Le Chatelier (siehe oben) für die mittleren spez. Wärmen giebt uns hierbei eine einfache Berechnung die gesuchte Temperatur: 2825°. Dieser Wert stimmt wirklich gut mit der aus den Explosionsbeobachtungen berechneten Maximumtemperatur. Einerseits ist er nur wenig höher, als die Temperatur, welche aus den Horstmannschen Versuchen hervorgeht, und andererseits ist er niedriger als eine Maximumtemperatur, welche aus den M.- und R.schen Beobachtungen nicht genau festzustellen ist.

Wir würden mit dem Resultat ohne weiteres zufrieden sein können und genauere Übereinstimmung zwischen berechneten und experimentellen Daten der Zukunft anheimstellen, wenn nicht noch auf einen Punkt besonders hingewiesen werden müsste. Oben wurde schon angeführt, wie die Bestimmungen der Explosionsprodukte unter dem Einfluss einer Umsetzung während der Abkühlung stehen können, welche sonst höhere Gleichgewichtskonstanten[1]) und höhere Temperaturen gegeben hätte. Eine andere, bis jetzt hier nicht erwähnte Fehlerquelle wird noch in einer möglichen Dissociation der Kohlensäure und des Wasserdampfes liegen können. Auch hier können wir nur im allgemeinen auf den Einfluss dieses Nebenumstandes aufmerksam machen. Beim Auftreten einer gewissen Dissociation muss der Betrag der Wärmeentwicklung ein niedrigerer sein, als wir berechneten; auch hat sich die Zusammensetzung der Produkte geändert, und damit die erreichte Temperatur. Letztere würde man niedriger finden müssen (z. B. für Nr. 53 aus Serie V auf S. 694 wird bei einem Dissociationsgrad von CO_2 und H_2O von 10% die Temperatur von 2667° auf 2512° fallen). Ungeachtet dieser nicht wohl zu schätzenden Nebenwirkungen ist jedoch die Übereinstimmung zwischen Berechnungen aus dem Experiment und aus der Theorie nicht geringer, als man hoffen konnte. Es ist sehr wohl möglich, dass die oben gegebenen Beschreibungen des Gleichge-

[1]) Hier nicht erwähnte, zwischen den anderen Horstmannschen Angaben zerstreute einzelne Beobachtungen an Kohlenoxydknallgasgemischen geben auch schon ein wenig höhere Werte.

wichts unter Umständen, welche so schwer experimentell zu beherrschen sind, relativ nur wenig Änderung erfahren werden, wenn die angedeuteten Nebeneinflüsse auf kontrollierbare Weise mit in Rechnung gezogen werden können. Eine genauere Kenntnis der Dissociation der beiden genannten wichtigen Verbindungen ist hierzu ein unumgängliches Bedürfnis.

Während das Gebiet unserer Kenntnisse über das besprochene Gleichgewicht nach den an Explosivstoffen gemachten Erfahrungen nicht höher als $\pm 3500^0$ reicht, breitet es sich andererseits nicht unter etwa 1750^0 aus. Hier haben wir uns jedoch schon Temperaturen genähert, welche man auf längere Zeit dauernd konstant erhalten kann, und bei welchen sich also auf ganz andere Weise das Studium fortsetzen lässt.

Breda, Dezember 1897,
Chem. Laboratorium der königl. Militär-Akademie.

Experimentelle Prüfung von van't Hoffs Konstante in sehr verdünnten Lösungen[1]).

Von

M. Wildermann.

In dieser Zeitschr. **14**, 337. 1894; **19**, 233. 1896 und in Phil. Mag. **40**, 113. 1895 habe ich meine Untersuchungen von Rohrzucker, Alkohol und Harnstoff veröffentlicht. Diese Körper sind früher von Jones und Loomis untersucht worden. Während die molekularen Depressionen vom ersteren zu gross, vom zweiten (Wied. Ann. **51**, 1889) zu klein gefunden worden sind, und die Abweichungen von den normalen Werten 10, 15, 20 % betrugen, erhielt ich mit der von mir benutzten Methode [siehe diese Zeitschrift **15**, 337 (1894)] in allen Fällen normale Werte. Herr Abegg publizierte etwas später seine Resultate mit denselben Körpern, und seine Resultate waren abnormal für Rohrzucker. Seitdem habe ich nun in meiner Abhandlung: „Über die wahre und scheinbare Gefriertemperatur und die Gefriermethoden" (diese Zeitschr. **19**, 63. 1896), gezeigt, dass das ausschliesslich auf die Methoden und die experimentellen Schwierigkeiten bei der Untersuchung bei den einzelnen Forschern zurückzuführen war, und dass in meiner Methode, wie ich es dann schon nachweisen konnte, der Fehler nicht grösser als 1, 2 Zehntausendstelgrade sein konnte. Wie aus meiner weiteren Abhandlung in Philosophical Magazin im Dezember 1897 (siehe, auch the Proceedings of the Royal Society 1896) zu ersehen ist, hat die eingehende Untersuchung des Eisschmelzens, der Eisausscheidung etc. gezeigt, dass der Fehler in meiner Methode, was das Gleichgewicht des heterogenen Systems anlangt, nicht grösser als 5 bis 10 Hunderttausendstelgrad sein kann, wenn die Konvergenztemperatur über der Gefriertemperatur ist, und nicht grösser als 2, 4 Hunderttausendstelgrade ist, wenn dieselbe unter der Gefriertemperatur liegt. Auch ist zu ersehen, dass bei Methoden, wie z. B. die erste von Loomis, Wied. Ann. **51**, die nebenbei bemerkt, viel besser ist als seine zweite abgeänderte, der Fehler schon 150—200 mal grösser ist als in der mei-

[1]) Auszug aus Transactions of the Chem. Society 1897.

nigen unter denselben Bedingungen von $t_g - t'$. Das liess sich auf zwei Wegen aus den Daten seiner Methode berechnen. Nun ist diese Methode trotzdem eine von den genaueren, die in Anwendung kamen. Das heisst nun nichts anderes, als dass nicht viel dazu gehört, um den Fehler hundertfach zu vergrössern und die Methode für verdünnte Lösungen unbrauchbar zu machen. In meiner grösseren Abhandlung über die Gefriermethode, die Lord Kelvin schon im Januar 1896 der Royal Society vorgelegt hat, habe ich ausserdem in der detailiertesten Weise gezeigt, wie Fehler aller Art, von denen die richtige Behandlung des Thermometers und ein günstiger Versuch abhängt, zu vermeiden sind, sowie eine grössere Reihe von Fehlern behandelt, die mit der Methode selbst nichts zu thun haben, die Resultate aber hier und da ernst beeinflussen. Sobald Zeit und andere Arbeiten mir nur erlauben werden, werde ich dieselbe in dieser Zeitschrift publizieren. Teilweise, soweit ich konnte, ist das hier schon geschehen. Ich betrachte die Streitfrage, ob die van't Hoffsche Konstante in verdünnten Lösungen existiert oder nicht, jetzt als erledigt.

Meine oben genannten Untersuchungen mit Rohrzucker, Alkohol und Harnstoff sind nur mit dem $^1/_{1000}{}^0$-Thermometer angestellt worden (bis August 1894). Seit dieser Zeit sind alle Untersuchungen gleichzeitig mit dem $^1/_{100}{}^0$- und $^1/_{1000}{}^0$-Thermometer ausgeführt worden. Ich habe versucht, den Ablesungsfehler beim $^1/_{100}{}^0$-Thermometer durch viele Ablesungen zu reduzieren, was bei der von mir benutzten Methode, wo die Temperatur für 10, 15, 20 Minuten und länger in den Grenzen von 1, 2, 3 Zehntausendstelgrad konstant gehalten werden kann, leicht möglich und von Nutzen ist. Im Winter 1894/95 habe ich meine Versuche mit Rohrzucker, Alkohol, Harnstoff wiederholt, mit der Konvergenztemperatur unter der Gefriertemperatur, mit demselben Skalenteile des $^1/_{1000}{}^0$-Thermometers. Ich habe wieder den Wert 1·84 an Stelle von 1·87 gefunden (diese Zeitschr. **19**, 234. 1896). Unten gebe ich nun (Tabelle 1 und 2) meine Untersuchungen von Keton, Anilin, Dextrose, Phenol, die unter denselben Bedingungen der Konvergenztemperatur und mit demselben Teile der Skala des $^1/_{1000}{}^0$-Thermometers ausgeführt worden sind. Van't Hoffs Konstante ist in allen Fällen 1·84 oder 1·85 an Stelle von 1·87 gefunden worden, und das ist mit aller Wahrscheinlichkeit dem Umstande zuzuschreiben, dass der absolute Wert der Skala 1 oder 2 % zu klein ist. Im Jahre 1895 habe ich wieder Rohrzucker und Harnstoff mit einem neuen Skalenteile und mit der Konvergenztemperatur unter der Gefriertemperatur untersucht und ausserdem auch Resorcin, Maltose, Milchzucker, Dextrose und

Glycerin. Die Resultate mit Rohrzucker und Resorcin sind in dieser Zeitschr. **19**, 234. 1896 veröffentlicht worden. Unten in den Tabellen 3 und 4 sind die übrigen gegeben. Die erhaltenen Resultate sind ca. 1·89 für Rohrzucker, Resorcin, 1·87 für Harnstoff, 1·86 für Milchzucker, 1·85—1·86 für Dextrose, 1·84—1·87 für Maltose. Glycerin wird bei anderer Gelegenheit später veröffentlicht werden. So hat sich die obige Vermutung, dass der absolute Wert der Skala oben etwas zu klein ist, als höchst wahrscheinlich gezeigt. Damit ist meine Untersuchung der van't Hoffschen Konstante in verdünnten wässerigen Lösungen abgeschlossen.

In den Tabellen 1 und 3 bedeuten:

α die Zahl der Moleküle in Lösung per Liter, reines Wasser ist mit 0 bezeichnet;
γ den Gefrierpunkt des Wassers oder der Lösung, abgelesen am $^1/_{1000}$°- oder $^1/_{100}$°-Thermometer;
δ die Zahl der Ablesungen der Temperatur, nachdem die Gefriertemperatur konstant geworden ist;
ε die Grenzen, zwischen denen die Gefriertemperatur schwankte;
φ die Zeit, während welcher die Ablesungen gemacht worden sind;
b die Überkühlung oder die Differenz der Temperatur der Flüssigkeit vor und nach Ausscheidung des Eises aus der überkühlten Flüssigkeit, abgelesen am $^1/_{100}$°-Thermometer;
c die Temperatur des Eisbades;
c' die Zimmertemperatur;
k den Atmosphärendruck, abgelesen in Millimetern.

Aus diesen experimentellen Daten ergeben sich die Tabellen 2 und 4, wo:

α die Molekülzahl per Liter Lösung;
a die beobachtete Gefrierpunktserniedrigung;
k_1-k_2 die Änderung des Atmosphärendruckes, von dem über dem reinen Wasser an gerechnet;
a korr. die beobachtete Gefrierpunktserniedrigung, wenn die Korrektion für die Hg-Säule der Thermometer infolge der Änderung des Atmosphärendruckes angewandt ist;
b die Grade der Überkühlung, abgelesen am $^1/_{100}$°-Thermometer;
c die aus b folgende Menge ausgeschiedenen Eises;
d der Faktor, mit dem α multipliziert werden muss, damit man erhält α korr., die Konzentration der Lösung nach der Eisausscheidung;
$\frac{a \text{ korr.}}{\alpha \text{ korr.}} = \beta$ die molekulare Gefrierpunktserniedrigung, die nach van't Hoffs Gleichung $t = \frac{0{\cdot}02\, T^2}{w} = 1{\cdot}878$, wenn $w = 79{\cdot}6$ Cal., und $= 1{\cdot}87$, wenn $w = 80$ Cal. für wässerige Lösungen;
f Korrektion für die Zimmertemperatur;
β' ist aus β erhalten, wenn die Korrektion für die Zimmertemperatur angewandt ist.

Tabelle 1.

α	γ	δ	ε	φ	b	c	c'	k	s
					Aceton. $^1/_{1000}$°-Thermometer.				
0	0·4889 (90)°	5	0·4873 (4)°		0·95 °	— 1·85 bis — 1·95°	11·5°	755·3	Das Eis entfernt
0·023814	0·4446 (7)	4	0·4446 (7)		0·955	— 1·85 „ — 1·95	11·5	755·3	Keine Eisbildung
0·039309	0·4166 (7)	7	0·4166—0·4167		0·867	— 1·85 „ — 1·95	11·5	755·3	„
0·077427	0·3450	4	0·3450		0·916	— 2 „ — 2·1	11·8	755·3	„
0·11402	0·2763 (4)	7	0·2762—0·2764		0·723	— 1·9 „ — 2	12·1	755·5	„
0·14915	0·2108 (9)	7	0·2108—0·2110		0·712	— 2 „ — 2·1	12·5	755·5	„
					Anilin. $^1/_{1000}$°-Thermometer.				
0	0·4874 (5)°	6	0·4874—0·4875°	10	0·981°	— 1·9 bis — 2 °	13 °	752	Eiskapsel an d. Kugel d. Therm.
0	0·4874 (5)	6	0·4874—0·4875	10	0·981	— 1·9 „ — 2	13	752	Das Eis entfernt
0·008427	0·4717	5	0·4717	10	0·9	— 1·8 „ — 1·9	12·7	752	Keine Eisbildung
0·017286	0·4544 (5)	6	0·4544—0·4545	10	0·961	— 2 „ — 2·1	12·5	752	„
0·029511	0·4327 (6)	6	0·4327 (6)	10	0·984	— 1·95 „ — 2	12·0	752	„
0·05103	0·3926 (5)	8	0·3925—0·3927	10	0·914	— 1·85 „ — 1·95	13·5	752	„
					Anilin. $^1/_{100}$°-Thermometer.				
0	2·571 (2)°	2	2·571 —2·572°						
0	2·571 (2)	2	2·571 —2·572						
0·008427	2·555	2	2·555						
0·017286	2·536 (7)	2	2·536 —2·537						
0·029511	2·514 (3)	2	2·514						
0·05103	2·474 (5)	2	2·574 (5)						
					Phenol. $^1/_{1000}$°-Thermometer.				
0	0·4780°	9	0·4779—0·4780°	14	1·10 °	— 2·1°	19°	752·0	Das Eis entfernt
0·018109	0·4444 (5)	4	0·4444—0·4445	10	1·047	— 2·1	19	751·9	Keine Eisbildung
0·026863	0·4287 (6)	6	0·4286—0·4287	10	0·839	— 2·1	19	751·8	„
0·035407	0·4127 (8)	6	0·4127—0·4128	10	0·818	— 2·1	19	751·7	„
0·043746	0·3973	6	0·3972—0·3974	10	0·813	— 2·1	19	751·5	„

Phenol. $^1/_{100}{}^0$-Thermometer.

0	6·337°(6)	2	6·337 —6·336°							
0·018109	6·302	2	6·337 —6·336							
0·026863	6·284	2	6·284							
0·035407	6·270	2	6·270							
0·043746	6·054 (3)	2	6·054 —6·053							

Dextrose. $^1/_{100}{}^0$-Thermometer.

0	0·4908°	4	0·4908°	10	—°	—1·7°	9°	766·5	Eisnetz an der Kugel	
0	0·4908	4	0·4908	10	—	—1·7	9	766·5	Das Eis entfernt	
0·007603	0·4767	7	0·4767—0·4769	10	1·0	—1·75	9	765·7	Keine Eisbildung	
0·015064	0·4625	6	0·4624—0·4626	10	1·0	— 1·70 bis — 1·75°	9	766·2	„	

Tabelle 2.

a	a	$k_1 - k_2$	a korr.	b	c	d	a korr.	$\beta = \frac{a\,\text{korr.}}{a\,\text{korr.}} \times 100$	f	β'
					Aceton. $^1/_{1000}{}^0$-Thermometer. Skala 0·4878(9)—0·2108(9)°.					
0·023814	0·0443°	0	0·0443°	0·955°	1·194%	100:98·81	0·02410	**183·8**	0[1])	
0·039309	0·0723	0	0·0723	0·867	1·084	100:98·92	0·039745	**182·0**	0	
			korr. +0·0004					korr. **183·0**		
0·077427	0·1439 (40)	0	0·1430 (40)	0·916	1·145	100:98·86	0·07832	**183·7**	+0·00002°	
0·011402	0·2126	+0·2	0·2126	0·723	0·9038	100:99·10	0·1152	**184·5**	+0·00002	
0·14915	0·2781	—0·2	0·2781	0·712	0·890	100:99·11	0·1506	**184·8**	+0·00003	
					Anilin. $^1/_{1000}{}^0$-Thermometer. Skala 0·4874(5)—0·3926(5)°.					
0·008427	0·0157 (8)°	0	0·157 (8)°	0·9 °	1·125%	100:98·76	0·008523	**184·2 (185·4)**	—0·00002°	
0·017286	0·330?	0	0·330	0·961	1·201	100:98·88	0·01749	**188·7**	—0·00004	
	korr. 0·0006							korr. **185·2**		
0·029511	0·0548	0	0·0548	0·984	1·23	100:98·80	0·02988	**183·4**	—0·00008	
0·05103	0·0949	0	0·0949	0·914	1·137	100:98·86	0·05161	**183·9**	—0·00003	

[1]) Korrektur für Zimmertemperatur für 1°: 0·00015 × 0·488° = 0·000087°.

Tabelle 2 (Fortsetzung).

a	*a*	$k_1 - k_2$	*a* korr.	*b*	*c*	*d*	*a* korr.	$\beta = \frac{a\,\text{korr.}}{a\,\text{korr.}} \times 100$	*f*	β'
Anilin. $^1/_{100}{}^0$-Thermometer. Skala 2·571 (2)—2·474 (5)°.										
	0·016 (7)°	0	0·016 (7)°				0·008523	**187·7 (199·5)**	— 0·00011° [1]	{ **186·5** (**198·3**)
	0·035	0	0·035				0·01749	**200·2**	— 0·00018	**199**
	0·058	0	0·058				0·02988	**194·1**	— 0·00037	**192·7**
	0·097	0	0·097				0·05161	**187·9**	+ 0·00019	**188·3**
Phenol [2]. $^1/_{1000}{}^0$-Thermometer. Skala 0·4780—0·3973°.										
0·018109	0·036 (5)°	— 0·1	0·0336 (5)°	1·047°	1·309%	100 : 98·69	0·01835	**183·2**	0	
0·026863	0·0493 (4)	— 0·2	0·0493 (4)	0·839	1·049	100 : 98·95	0·02715	**182**	0	
0·035407	0·0652 (3)	— 0·3	0·0652 (1)	0·818	1·023	100 : 98·98	0·03577	**182·3** (182)	0	
0·043746	0·0507	— 0·8	0·0805	0·813	1·016	100 : 98·98	0·04420	**182·2**	0	
Phenol [3]. $^1/_{100}{}^0$-Thermometer. Skala 6·339 (6)—6·054 (3)°.										
	0·035 (4)°	— 0·1	0·035 (4)°				0·01835	**190·7 (185·3)**	0	
	0·053 (2)	— 0·2	0·053 (2)				0·02715	**195·2 (191·5)**	0	
	0·067 (6)	— 0·3	0·067 (6)				0·03577	**187·3 (184·5)**	0	
	0·083	— 0·5	0·082				0·04420	**185·5**	0	
Dextrose [2]. $^1/_{1000}{}^0$-Thermometer. Skala 0·4908—0·4625°.										
0·007603	0·0141°	— 0·8	0·0139° korr. + 0·0003	1·0°	1·25%	100 : 98·75	0·007699	**180·5** korr. **184·5**	0	
0·015064	0·0283	— 0·3	0·0282	1·0	1·25	100 : 98·75	0·01525	**184·9**	0	

[1]) Korrektur für Zimmertemperatur für 1°: 0·00015 × 2·57° = 0·00037°. [2]) Becher zerbrochen.

[3]) Die Untersuchung der Skala des $^1/_{100}{}^0$-Thermometers mit dem Mikroskop und der Mikrometerskala hat gezeigt, dass die Striche 6·32°, 6·31°, 6·14° nicht ganz richtig gestellt waren, und diese Resultate werden möglicherweise eine ernste Korrektion nötig machen. Für alle anderen Untersuchungen sind Teile der Skala benutzt worden, wo das Graduieren ganz richtig und delikat ausgeführt wurde.

Tabelle 3.

a	γ	δ	ε	φ	b	c	c'	k	s
			Harnstoff. $^1/_{1000}{}^0$ - Thermometer.						
0	0·3642 (1)°	5	0·3640—0·3641°	8	1·117°	1·9° bis — 2°	19·2°	755·7	Eisbildung
0	0·3644 (5)	4	0·3645—0·3643	8	1·117	1·9 „ — 2	19·2	755·7	Eis entfernt
0·004107	0·35566 (7)	13	0·3566—0·3567	10	1·104	— 2·1	19·2	755·5	Keine Eisbildung
0·010168	0·3449 (50)	6	0·3449—0·3450	10	0·9816	— 2·1 „ — 2·2	19·2	754·8	„
0·016084	0·3337 (8)	5	0·3337—0·3338	12	1·046	— 2·1	19·0	754·7	„
0·027632	0·3113	8	0·3312—0·3314	15	1·023	— 2·1	18·9	754·7	„
			Harnstoff. $^1/_{100}{}^0$ - Thermometer.						
0	4·2667°	8	4·266 —4·267°						
0	4·2667	8	4·266 —4·267						
0·004107	4·259	9	4·258 —4·259						
0·010168	4·2466	10	4·246 —4·247						
0·016084	4·2360	11	4·235 —4·237						
0·027632	4·213	13	4·212 —4·214						
0	4·2654	6	4·265 —4·266						
0	4·2654	6	4·265 —4·266						
			Maltose. $^1/_{1000}{}^0$ - Thermometer.						
0	0·3660 (1)°	6	0·3659—0·3661°	8	1·058°	— 2·1°	18·6°	764·7	Eisbildung
0	0·3661 (2)	4	0·3661—0·3662	7	1·058	— 2·1	18·6	764·7	Eis entfernt
0·005140	0·3562 (3)	8	0·3562—0·3564	10	1·062	— 2·1	18·4	764·6	Keine Eisbildung
0·010074	0·3469	9	0·3468—0·3471	10	1·048	— 2·1	18·0	764·4	„
0·019548	0·3296 (5)	10	0·3295—0·3296	10	0·890	— 2·1	18·4	764·2	„
0·028264	0·3134 (3)	6	0·3134 (3)	10	0·895	— 2·1	18·6	764·1	„
0·042694	0·2873	10	0·2873—0·2876	10	0·939	— 2·1	18·6	764·1	„
			Maltose. $^1/_{100}$ - Thermometer.						
0	4·268°	6	4·268						
0	4·268	6	4·268						
0·005140	4·2566	5	4·256 —4·257°						
0·010074	4·2483	9	4·248 —4·249						
0·019548	4·2297	8	4·229 —4·230						
0·028264	4·2148	9	4·214 —4·215						
0·042694	4·1890	5	4·189						

Tabelle 3 (Fortsetzung).

α	γ	δ	ε	φ	b	c	c′	k	s
Milchzucker. $^{1}/_{1000}{}^{0}$-Thermometer.									
0	0·3640 (39)°	9	0·3639—0·3640°	7	1·037°	— 2 °	21 °	756·6	Eis entfernt
0·005325	0·3540 (41)	9	0·3540—0·3542	10	0·970	— 2·1	21·8	755·9	Keine Eisbildung
0·01043	0·3440	7	0·3440—0·3441	10	1·043	— 2·1	22·4	755·7	„
0·02025	0·3258	10	0·3257—0·3260	10	1·064	— 2·1 bis — 2·2	22·3	755·9	„
0·03200	0·3038 (7)	8	0·3037—0·3038	10	0·942	— 2·2	21·8	756·1	„
0·04413	0·2807	8	0·2807	10	0·989	— 2·1	21·2	756·8	„
Milchzucker. $^{1}/_{100}{}^{0}$-Thermometer.									
0	4·273°	6	4·272 —4·273°						
0	4·273	6	4·272 —4·273						
0·005325	4·2624	6	4·262 —4·263						
0·01043	4·2531	7	4·253 —4·254						
0·02025	4·2345	10	4·234 —4·235						
0·03200	4·2120	7	4·212						
0·04413	4·1890	7	4·189						
Dextrose. $^{1}/_{1000}{}^{0}$-Thermometer.									
0	0·3684 (5)°	5	0·3684—0·3685°	5	0·937°	— 2·1°	23°	767·8	Netz von Eis
0	0·3689 (0)	4	0·3689—0·3690	5	0·937	— 2·1	23	767·8	Eis entfernt
0·014415	0·3416 (5)	6	0·3415—0·3416	10	0·899	— 2·1	23·0	767·0	Keine Eiskapsel
0·02767	0·3170	9	0·3170	10	0·9642	— 2·1	23·8	766·6	„
0·04544	0·2827 (6)	10	0·2827—0·2826	10	0·889	— 2·1	23·3	766·0	„
Dextrose. $^{1}/_{100}{}^{0}$-Thermometer.									
0	4·2773°	10	4·277 —4·278°						
0	4·2773	10	4·277 —4·278						
0·014415	4·2490	6	4·248 —4·249						
0·02767	4·2242	8	4·224 —4·225						
0·04544	4·1890	8	4·189						

Tabelle 4.

α	a	$k_1 - k_2$	a korr.	b	c	d	α korr.	van't Hoffs Konstante $\beta = \frac{a\ \text{korr.}}{\alpha\ \text{korr.}} \times 100$	f	β''
Harnstoff. $^1/_{1000}$°-Thermometer. Skala 0·3642(1)—0·2312(3)°.										
0·004107	0·0078°	—0·2mm	0·0078°	1·104°	1·38%	$\frac{100}{98·62}$	0·004165	187·3	0[1])	
0·010168	0·0095	—0·9	0·0192	0·9816	1·227	$\frac{100}{98·77}$	0·010893	186·5	0	
0·016084	0·0307	—1·0	0·0304	1·046	1·307	$\frac{100}{98·69}$	0·016293	186·5	—0·00001	
0·027632	0·0531	—1·0	0·0528	1·023	1·279	$\frac{100}{98·72}$	0·02799	188·6	—0·00002	
0·05831	0·1121	—0·6	0·1119	1·034	1·292	$\frac{100}{98·71}$	0·05907	189·4	—0·00001	
Harnstoff. $^1/_{100}$°-Thermometer. Skala 4·2667—4·1537°.										
	0·0077°	—0·2mm	0·0077°				0·004165	184·9	0	184·9
	0·0201	—0·9	0·0200				0·010293	194·3	0	194·3
	0·0307	—1·0	0·0306				0·016293	187·8	—0·00012	187·2
	0·0537	—1·0	0·0536				0·02799	191·5	—0·00020	190·8
	0·1117	—0·6	0·1116				0·05907	188·9	—0·00025	188·6
Maltose. $^1/_{1000}$°-Thermometer. Skala 0·3660—0·2873°.										
0·005140	0·0099°	—0·1mm	0·099° korr. —0·0003	1·062°	1·317%	$\frac{100}{98·68}$	0·005209	190 korr. 184·3	—0·00001[1])	
0·010074	0·0192(3)	—0·3	0·0191 (2) korr. —0·0003	1·048	1·30	$\frac{100}{98·70}$	0·01020	187·3 (188·2) korr. 184·3(185·3)	—0·00002	
0·019548	0·0366	—0·5	0·0364 (5)	0·890	1·104	$\frac{100}{98·90}$	0·019765	184·7	—0·00001	
0·028264	0·0628	—0·6	0·0526	0·895	1·10	$\frac{100}{98·90}$	0·02858	184·1	0	
0·042694	0·0789(8)	—0·6	0·0787 (6)	0·939	1·164	$\frac{100}{98·84}$	0·04318	182·3 (182·0) korr. 183·7	0	

[1]) Korrektur für Zimmertemperatur für 1°: 0·00015 × 0·37 = 0·000035.

Tabelle 4 (Fortsetzung).

α	a	$k_1 - k_2$	a korr.	b	c	d	α korr.	van't Hoffs Konstante $\beta = \frac{\alpha \text{ korr.}}{a \text{ korr.}} \times 100$	f	β'
Maltose. $^1/_{100}$°-Thermometer. Skala 4·268—4·1890°.										
	0·0114°	—0·1mm	0·0114°				0·005209	218·8	—0·00012[1]	217
	0·0197	—0·3	0·0197				0·01020	193	—0·00024	191·1
	0·0383	—0·5	0·0382				0·019768	193·2	—0·00012	192·7
	0·0532	—0·6	0·0531				0·02858	185·8	0	185·8
	0·0790	—0·6	0·0789				0·04318	182·8	0	182·8
Milchzucker. $^1/_{1000}$°-Thermometer. Skala 0·3630(1)—0·2807°.										
0·005325	0·0099°	—0·7mm	0·0097° korr. +0·0003	0·970°	1·212%	$\frac{100}{98·79}$	0·005391	179·9 korr. 185·5	+0·00004[2]	
0·01043	0·0199(200)	—0·9	0·0196 (7)	1·043	1·304	$\frac{100}{98·70}$	0·01057	185·5 (186·4)	+0·00007	
0·02025	0·0381 (2)	—0·7	0·0381 (0)	1·064	1·33	$\frac{100}{98·67}$	0·02052	185·7 (185·2)	+0·00007	
0·03200	0·0602	—0·5	0·0601	0·942	1·175	$\frac{100}{98·82}$	0·03238	185·6	+0·00004	
0·004413	0·0833 (4)	—0·2	0·0833 (4)	0·989	1·236	$\frac{100}{98·76}$	0·04468	186·4 (186·6)	+0·00001	

Die Gefriertemperatur des Wassers ist hier bei 0·3640(39)° bei 767·8 mm genommen. Bei Wiederholung des Experimentes mit demselben Wasser ist die Gefriertemperatur 0·3638° bei 755·8 mm gefunden, folglich berechnet sich dieselbe bei 767·8 mm auf 0·3641(2)°; benutzen wir diesen letzten Wert, so erhalten wir:

Milchzucker. $^{1}/_{1000}{}^{0}$-Thermometer. Skala 0·3630(1)—0·2807°.										
			0·0099° korr. bis +0·0002				0·005391	183·6 korr. 187·2	+ 0·00004	
			0·0198 (9)				0·01057	187·3 (188·3)	+ 0·00007	
			0·0383 (2)				0·02052	186·6 (186·2)	+ 0·00007	
			0·0603				0·03238	186·2	+ 0·00004	
			0·0835 (6)				0·04468	186·9 (187·1)	+ 0·00001	
Milchzucker. $^{1}/_{100}{}^{0}$-Thermometer. Skala 4·2733—4·189°.										
	0·0099°	— 0·7mm	0·0098°				0·005391	181·8	+ 0·00051[1]	191
	0·0192	— 0·9	0·0191				0·01057	180·7	+ 0·00091	189·2
	0·0378	— 0·7	0·0377				0·02052	183·7	+ 0·00083	187·6
	0·0603	— 0·5	0·0603				0·03238	186·2	+ 0·00051	187·7
	0·0833	— 0·2	0·0833				0·04468	186·4	+ 0·00012	186·7
Dextrose[3]. $^{1}/_{1000}{}^{0}$-Thermometer. Skala 0·3684(5)—0.2827(6)°.										
0·014415	0·0274°	— 0·8mm	0·0272°	0·899°	1·115%	$\frac{100}{98·88}$	0·01455	187	0[2]	
0·02767	0·0519 (20)	— 1·2	0·0515 (6) korr. 0·0004	0·9642	1·196	$\frac{100}{98·80}$	0·0280	184 (184·3) korr. 185·4 (185·7)	+ 0·00004	
0·04544	0·0863	— 1·8	0·0858	0·889	1·102	$\frac{100}{98·90}$	0·04594	186·8	+ 0·00004	
Dextrose. $^{1}/_{100}{}^{0}$-Thermometer. Skala 4·2773—4·1890°.										
	0·0283°	— 0·8mm	0·0282°				0·01455	193·8	0[1]	193·8
	0·0531	— 1·2	0·0529				0·0280	188·9	+ 0·00050	190·7
	0·0883	— 1·8	0·0880				0·04594	191·6	+ 0·00050	192·6

Meine Untersuchung von Glycerin wird in der Abhandlung: „Über den Einfluss von Nichtleitern auf den Dissociationsgrad", gegeben werden.

[1]) Korrektur für Zimmertemperatur für 1°: 0·00015 × 4·27 = 0·00064.

[2]) Korrektur für Zimmertemperatur für 1°: 0·00015 × 0·37 = 0·000035.

[3]) Die Konzentrationen 0·007603 und 0·015064 sind in einer von meinen anderen Publikationen gegeben.

Wir haben also die van't Hoffsche Konstante in sehr verdünnten Lösungen mit dem $^1/_{100}{}^0$- und $^1/_{1000}{}^0$-Thermometer an einer grossen Reihe von Substanzen: Rohrzucker, Alkohol, Harnstoff, Aceton, Anilin, Phenol, Dextrose, Resorcin, Maltose, Milchzucker (Glycerin) untersucht, mit der Konvergenztemperatur über und unter der Gefriertemperatur und mit verschiedenen Teilen der Thermometerskala. Nur kleine Abweichungen vom theoretischen Werte 1·87 sind gefunden worden.

Aus Obigem kann der sichere Schluss gezogen werden, dass die van't Hoffsche thermodynamische Gleichung, was auch der Grund der kleinen Abweichungen sein möge, eine sehr gute experimentelle Bestätigung in verdünnten Lösungen gefunden hat, eine viel bessere, als die meisten Gesetze, die thermodynamisch abgeleitet worden sind.

Einige weitere Einzelheiten über die Gehaltsbestimmung der Lösung und die Herkunft der Präparate vergl. Trans. Chem. Soc. 1897, S. 799. Dieselben Präparate von Rohrzucker, Harnstoff, Resorcin und Dextrose sind auch für die Untersuchung des Daltonschen Gesetzes benutzt worden. Dieselbe Ausgangslösung wurde hier für alle Konzentrationen benutzt.

Diese Arbeit und diejenige über Daltons Gesetz in Lösung ist in Christ Church, University Oxford, ausgeführt worden.

Davy-Faraday Laboratory, the Royal Institution.

Daltons Gesetz in Lösungen.

Von

Meyer Wildermann.

Nachdem van't Hoff gezeigt hat, dass die Gesetze von Boyle und Gay-Lussac auf verdünnte Lösungen zu übertragen sind, muss natürlich der Schluss gezogen werden, dass auch das Gesetz von Dalton in verdünnten Lösungen existieren muss.

Um das zu zeigen, wollen wir die van't Hoffsche Methode, die er für eine einzelne Substanz benutzt, für ein Gemisch von zwei, drei u. s. w. Substanzen in Lösung anwenden, indem wir seine Einrichtung (diese Zeitschr. **1**, 489) mit zwei ähnlichen Cylindern, Kolben und semipermeablen Wänden benutzen. Um die Bedingungen zu haben, unter welchen ein Kreisprozess bei konstanter Temperatur realisiert werden kann, wollen wir zwei, drei u. s. w. flüchtige Stoffe A, B, C . . . von verschiedener oder derselben Löslichkeit in demselben Lösungsmittel nehmen und dabei Substanzen wählen, die denselben Wert des Absorptionskoëffizienten haben. Zeigen wir auf diese Weise, dass die Summe der osmotischen Drucke der einzelnen Stoffe dem totalen osmotischen Druck des Gemisches gleich ist, so ist das Daltonsche Gesetz in verdünnten Lösungen ganz allgemein bewiesen.

Es seien, der Einfachheit der Berechnung wegen, von einer jeden der Substanzen 1 g-Mol im Volumen V der Lösungen im ersten Cylinder enthalten. Wir können natürlich verschiedene Mengen der Stoffe nehmen und in die Rechnung ziehen; der Absorptionskoëffizient der Gase sei k; das Volum $\frac{V}{k} = v$ wird im Gasraume 1 g-Mol von einer jeden der Substanzen A, B u. s. w. enthalten. Der osmotische Druck der Substanzen, wenn allein in Lösung, sei dabei P_1, wenn in Gegenwart voneinander P, P', P'' . . ., der Gasdruck einer jeden der Substanzen, wenn allein, ist $P_1 . k = p$, und nach dem Gesetze von Dalton für Gase wird er für die Stoffe derselbe bleiben, auch in Gegenwart von anderen Gasen. Im zweiten Cylinder sind die korrespondierenden Werte in Lösung $V + dV$, Gasraume $v + dv$, indem $\frac{V + dV}{v + dv} = \frac{V}{v}$, die osmotischen Drucke sind $P - dP$, $P - dP'$, $P'' - dP''$ u. s. w., der Gasdruck ist wie der nach dem Daltonschen Gesetz für Gase $p - dp$ für eine jede der Substanzen.

Jetzt führen wir den folgenden Kreisprozess bei konstanter Temperatur aus:

1. Ein Teil des Lösungsmittels = dem Volumen V wird entfernt, so dass 1 g-Mol einer jeden Substanz in den Gasraum gebracht wird, und das Volum des letzteren wird um v vergrössert. Dazu werden die Kolben I und II entsprechend verschoben, und zwar in einer Weise, dass $dV = dv$; das totale Volum der Lösung und des Gasraums sei so gross genommen, dass dieses leicht ausführbar sei, d. h. die Konzentrationen der Gase in Lösung und im Gasraume werden während dieses Freisetzens der Gase aus der Lösung dieselben bleiben.

Die gegen den osmotischen Druck der Lösung geleistete Arbeit ist $PV + P'V + P''V + \ldots$. Die von den Gasen geleistete Arbeit ist $3pv + \ldots$.

2. Wir wollen jetzt das Volum v, welches 1 g-Mol einer jeden Substanz enthält, sich um das Volum dv vergrössern lassen, um die Konzentrationen der Gase auf diejenige im zweiten Cylinder zu bringen. Die von den Gasen geleistete Arbeit ist $3pdv + \cdots$

3. Jetzt bringen wir das freigesetzte Molekül einer jeden Substanz vom Gasraum in die Lösung im Cylinder II, durch entsprechende Verschiebung der Kolben III und IV, so dass die Konzentrationen der Stoffe im Gasraum und in Lösung wieder dieselben bleiben wie früher. Die gegen die Gase, unter dem Druck $p - dp$, geleistete Arbeit ist $3(p - dp)(v + dv) + \cdots$, die von dem osmotischen Druck geleistete Arbeit ist:

$$(P - dP)(V + dV) + (P' - dP')(V + dV) + (P'' - dP'')(V + dV) + \cdots$$

4. Das Volum der in Lösung gebrachten Moleküle der Substanzen wird nun von $V + dV$ auf V vermindert; die Konzentrationen der Stoffe in Lösung sind jetzt dieselben, wie sie es am Anfange des Kreisprozesses waren; der Kreisprozess ist vollzogen. Die Arbeit, die gegen den osmotischen Druck, bei dieser Verminderung des Volums um dV geleistet wird, ist:

$$(P - dP)dV + (P' - dP')dV + (P'' - dP'')dV + \cdots$$

oder:

$$PdV + P'dV + P''dV + \cdots$$

Bezeichnen wir die gegen das System geleistete Arbeit mit +, die von dem System geleistete Arbeit mit —, so haben wir, da die Summe aller Arbeiten für den isothermen Prozess gleich Null ist:

$$\begin{aligned} &PV + P'V + P''V + \cdots \quad - 3pv + \cdots \quad - 3pdv + \cdots \quad + 3(p - dp)(v + dv) + \cdots \\ &-(P - dP)(V + dV) \quad -(P' - dP')(V + dV) \quad -(P'' - dP'')(V + dV) + \cdots \\ &+(P - dP)dV \quad +(P' - dP')dV \quad +(P'' - dP'')dV + \cdots = 0, \end{aligned}$$

oder die Grössen zweiter Ordnung vernachlässigend:

$$V(dP + dP' + dP'' + \cdots) = 3vdp + \cdots,$$

d. h.

$$V(P + P' + P'' + \cdots) = 3vp.$$

Nun würde die osmotische Arbeit einer jeden Substanz, wenn allein in Lösung, $= P_1 V$ sein, und der Wert der Arbeit einer jeden Substanz in Gasform ist pv, und nach dem van't Hoffschen Gesetz ist $P_1 V = pv$, folglich ist die totale osmotische Arbeit der Substanzen in Gegenwart voneinander:

$$V(P + P' + P'' + \cdots) = 3vp + \cdots = 3P_1 V + \cdots,$$

d. h. = der Summe der osmotischen Arbeiten, die eine jede Substanz für sich allein in Lösung ausüben würde, wenn die anderen nicht zugegen wären. Oder auch:

$$P + P' + P'' + \cdots = 3P_1,$$

d. h. der totale osmotische Druck = der Summe der partiellen osmotischen Drucke, wenn die Substanzen einzeln in Lösung sind — das ist nun das Daltonsche Gesetz in verdünnter Lösung. Es gilt nur für verdünnte Lösungen, da die Gesetze von Boyle und Gay-Lussac nur für verdünnte Lösungen gelten können[1]), auch ist bei diesen Kreisprozessen, wie van't Hoff und später Nernst schon nachgewiesen haben, die Wärme, die, abgesehen von der geleisteten äusseren Arbeit, bei der Ausdehnung des Gases (oder der Substanz in Lösung) verbraucht wird, hier in den Kreisprozess nicht hineingezogen, da diese nur für konzentriertere Gase und Lösungen in Betracht kommen (Gesetz von Joule und Thomson 1854).

Van't Hoff sowohl wie Planck haben mit Arrhenius stillschweigend die Existenz des Daltonschen Gesetzes in Lösungen angenommen. Was heisst es denn sonst, dass eine in Lösung teilweise dissociierte Substanz, die aus nichtdissociierten Molekülen und Ionen verschiedener Art besteht, eine „normale" Gefrierpunktsdepression (osmotischen Druck) aufweist, die der Summe der Depressionen für alle Arten von Molekülen (Ionen als Mol betrachtet) gleich ist. Im Falle von

[1]) Nach Regnault macht der Druck eines „permanenten" Gases, wie O, N, H, bei 0°, wenn 1 g-Mol desselben in einem Liter sich befindet, ca. 22·3 Atmosphären aus. Bei diesen Drucken zeigen sogar die permanenten Gase schon Abweichungen vom Boyleschen Gesetz, die mehrere Prozent ausmachen. Dadurch ist die Region, in welcher die van't Hoffschen Gesetze ihre Bestätigung finden müssen und können, aufs klarste gegeben. Der Bereich, den ich untersucht habe, ist gerade derjenige, wo die Gasgesetze von Boyle und Gay-Lussac am besten zum Ausdruck kommen. Auch noch aus anderen Gründen (Verdünnungswärme etc.) müssen die van't Hoffschen Sätze in meiner Region am besten ihre Gültigkeit finden.

Elektrolyten sind wir aber nicht im stande, infolge der besonderen Natur der Erscheinungen hier die dissociierten Ionen voneinander oder von den nichtdissociierten Molekülen zu trennen (siehe Nernst über Diffusion), und folglich sind wir nicht im stande, die partiellen osmotischen Drucke oder die partiellen Gefrierpunkts- und Dampfdruckerniedrigungen für sich zu messen. Wir sind aber im stande, bei Gemischen von Nichtleitern die totalen und die partiellen Gefrierpunktserniedrigungen u. s. w. zu messen und so dem Daltonschen Gesetze eine unzweifelhafte experimentelle Bestätigung zu verleihen. Für die Dissociationstheorie wird eine Bestätigung des Daltonschen Gesetzes bei Nichtleitern somit die Bedeutung haben, dass eine thermodynamische Generalisation, mit der sie aufs innigste verknüpft ist, experimentell bestätigt worden ist.

Aus den Ableitungen von van't Hoff, Planck, Riecke u. s. w. folgt, dass das Daltonsche Gesetz nur in sehr verdünnten Lösungen zum Ausdruck kommen kann.

Um den experimentellen Fehler so klein wie möglich zu halten, wurde in folgender Weise verfahren:

Nachdem der Gefrierpunkt des Wassers bestimmt worden war, wurde eine gewisse Menge einer Substanz darin aufgelöst und der Gefrierpunkt der Lösung bestimmt. Dieses ermöglichte nun, die Gefrierpunktsdepression, die der ersten Substanz in den weiteren Versuchen zukommt, aus den weggeführten und zugeführten Mengen Flüssigkeit, genau zu berechnen, ganz unabhängig von dem absoluten Werte seiner individuellen molekularen Depression, und unabhängig von eventuellen Fehlern in der Gehaltsbestimmung der Lösung an dem ersten Nichtleichter. Der experimentelle Fehler ist so nur auf den zweiten Nichtleiter reduziert worden. Die partielle Gefrierpunktsdepression der einzelnen Stoffe wurde für sich untersucht, und diese konnte mit der in Gegenwart von anderen Stoffen gefundenen Gefrierpunktsdepression verglichen werden. Die Untersuchungen der einzelnen Stoffe, die hier für das Daltonsche Gesetz benutzt worden sind, sind in der zweiten Abhandlung über „van't Hoffs Konstante" gegeben.

In der Tabelle 1 dieser Abhandlung bedeuten:

a die Zahl der Moleküle in Lösung per Liter (reines Wasser ist mit 0 angegeben);

γ die Gefriertemperatur des Wassers oder der Lösung, abgelesen am $^{1}/_{100}{}^{0}$- und $^{1}/_{1000}{}^{0}$-Thermometer;

δ die Zahl der gemachten Ablesungen der Gefriertemperatur, nachdem dieselbe erreicht wurde;

ε die Grenzen, zwischen denen die Ablesungen der Gefriertemperatur schwankten;

φ die Zeit, während der die Ablesungen gemacht worden sind;

b die Überkühlung oder der Unterschied zwischen der Temperatur der Flüssigkeit vor und nach der Eisausscheidung, abgelesen am $^1/_{100}{}^0$-Thermometer;

c die Temperatur des Eisbades;

c' die Zimmertemperatur;

k den Barometerdruck, abgelesen in mm.

Aus diesen Daten ergiebt sich die Tabelle 2, wo angegeben sind:

Unter a_3 und a_4 die beobachtete Depression des ersten Nichtleiters am $^1/_{100}{}^0$- und $^1/_{1000}{}^0$-Thermometer. Nur der erste Wert ist direkt beobachtet, die anderen sind berechnet, wie oben angegeben, unter der Annahme, dass die Depression der Menge des Nichtleiters direkt proportional ist (van't Hoffs Konstante) auch in Gegenwart anderer Substanzen in Lösung (Daltons Gesetz);

unter a die g-Moleküle der zweiten Substanz per Liter;

unter a_1 und a_2 = die totale Depression beider Nichtleiter, beobachtet am $^1/_{100}{}^0$- und $^1/_{1000}{}^0$-Thermometer;

unter $k_1 - k_2$ Änderung des Atmosphärendruckes, gerechnet vom Wasser in mm;

unter a_1 korr. und a_2 korr. sind die Werte gegeben, die aus a_1 und a_2 erhalten werden, wenn die Korrektion für den atmosphärischen Druck für das $^1/_{100}{}^0$- und $^1/_{1000}{}^0$-Thermometer angewandt wurde;

unter a_3 korr. und a_4 korr. sind die Depressionen angegeben, die dem ersten Nichtleiter zukommen, nachdem die Korrektion für das ausgeschiedene Eis angewendet wurde. Erstens müssen die zuerst beobachteten Depressionen a_3 und a_4 mit $1:d$ multipliziert werden (d ist der Faktor, der in jeder Tabelle gegeben ist), damit die Depression des ersten Nichtleiters erhalten wird, wenn kein Eis ausgeschieden wäre. Alle anderen Werte von a_3 und a_4 müssen ausserdem mit ihrem eigenen Faktor d, der dem gegebenen Experiment zugehört, multipliziert werden, um die Depressionen nach der Eisausscheidung zu erhalten;

unter b sind die Überkühlungen in Celsiusgraden gegeben;

unter c die ausgeschiedene Eismenge in $^0/_0$ der ganzen genommenen Wassermenge (berechnet aus b);

unter d der Faktor, mit dem die Anzahl Moleküle des zweiten Nichtleiters multipliziert werden muss, um a korr. zu erhalten;

Tabelle 1.

a_3	α	γ	δ	ε	φ	b	c	c'	k	s
				Harnstoff und Resorcin. $^1/_{1000}$°-Thermometer.						
Harnstoff										
0	—	0·3700	7	0·3699—0·3701°	12	1·179	— 2·1°	17·5°	757·7	Eisbild. an d. Kugel d. Therm.
0	—	0·3700	7	0·3699—0·3701	12	1·179	— 2·1	17·5	757·7	Eis entfernt
0·0524 (5)	—	0·3176	6	0·3175—0·3176	12	1·049	— 1·95	18·5	757·7	Ohne Eiskapsel
0·0503 (4)	0·005834	0 3082 (3)	7	0·3081—0·3084	12	1·269	— 2·1	19·0	757·2	„
0·4631 (4)	0·017035	0·2914	9	0·2914	10	0·953	— 2·1	19·5	757·5	„
0·0426 (7)	0·02734	0·2759 (60)	10	0·2759—0·2760	12	0·958	— 2·0	19·5	757·7	„
0·0393 (4)	0·03682	0·2617 (8)	11	0·2617—0·2618	10	0·856	— 2·0	19·8	757·3	„
				Harnstoff und Resorcin. $^1/_{100}$°-Thermometer.						
a_4										
0	—	2·5794	9	2·579 —2·580°	12	1·179	— 2·1°	17·5°	757·7	Eisbildung
0	—	2·5794	9	2·579 —2·580	12	1·179	— 2·1	17·5	757·7	Eis entfernt
0·0503	—	2·5286	13	2·528 —2·530	12	1·049	— 1·95	18·5	757·7	Keine Eisbildung
0·0488	0·005834	2·5190	16	2·519 —2·520	12	1·269	— 2·1	19·0	757·2	„
0·0449	0·017035	2·5030	9	2·503 —2·504	10	0·958	— 2·1	19·5	757·5	„
0·0413	0·02734	2·488	9	2·488	12	0·858	— 2·0	19·5	757·7	„
0·0380	0·03682	—	—	—	—	—	—	—	—	—
				Rohrzucker und Harnstoff. $^1/_{1000}$°-Thermometer.						
Rohrzucker	Harnstoff									
0	—	0·3630	5	0·3630°	10	1·224	— 2·1°	18·0°	750·7	Eis entfernt
0·0229	—	0·3401	7	0·3401	10	0·982	—2 bis —2·1	18·8	750·7	Ohne Eis
0·02265	0·004107	0·3326	11	0·3325 (6)	10	0·998	— 2·1	19·0	750·7	„
0·02211	0·010168	0·3216 (7)	4	0·3216 (7)	12	1·028	—2 bis —2·1	19·0	751·3	„
				Dextrose und Harnstoff. $^1/_{1000}$°-Thermometer.						
Dextrose	Harnstoff									
0	—	0·3679	5	0·3678—0·3679°	10	1·00	— 2·1°	20·0°	765·8	Eis entfernt
0·0227	—	0·3452	9	0·3452	10	0·952	— 2·1	20·0	765·7	Keine Eisbildung
0·0218	0·01023	0·3265	14	0·3265—0·3267	10	0·949	— 2·0	[illegible]	766·7	„

0·0213	0·01614	0·3165	10	0·3164—0·3166	10	0·840	— 1·9	21·7	766·7	Keine Eisbildung
0·0203	0·02769	0·2952 (3)	10	0·2952—0·2953	10	0·870	— 2·0	21·8	766·7	"
0·0193	0·03868	0·2754	9	0·2754—0·2755	10	0·780	— 2·0	22·0	766·7	"
0.0178	0·05612	0·2442	12	0·2441—0·2442	10	0·749	— 2·1	22·2	766·7	"

Dextrose und Harnstoff. $^1/_{100}{}^0$-Thermometer.

0	—	4·2705	6	4·270 —4·271	10	1·00	— 2·1	20·0	765·8	Eis entfernt
0·0233	—	4·2472	3	4·247 —4·247(8)	10	0·952	— 2·1	20·0	765·7	Keine Eisbildung
0·0224	0·01023	4·2286	9	4·228 —4·229	10	0·949	— 2·0	20·0	766·7	"
0·0219	0·01614	4·2197	7	4·219 —4·220	10	0·940	— 1·9	21·7	766·7	"
0·0209	0·02769	4·1998	8	4·199 —4·200	10	0·870	— 2·0	21·8	766·7	"
0·0199	0·03868	4·180	8	4·179 —4·180	10	0·780	— 2·0	22·0	766·7	"
0·0184	0·05612	4·149	7	4·149	10	0·749	— 2·1	22·2	766·7	"

Alkohol und Harnstoff. $^1/_{1000}{}^0$-Thermometer.

	0	0·4864 (5)	6	0·4863—0·4865	10	0·828	—1·9 bis —2	9·5	752·7	Eisbildung
	0	0·4880 (1)	6	0·4863—0·4865	10	0·828	—1·9 " —2	9·5	752·7	Wenn stärker geklopft
	0·02805	0·4359 (60)	7	0·4359—0·4360	8	0·912	— 1·75	9·6	752·3	Keine Eisbildung
	0·03957	0·4137 (8)	9	0·4136—0·4138	—	0·926	— 1·85	9·8	751·9	"
	0·05516	0·3845 (6)	5	0·3845—0·3846	10	0·747	— 1·83	10·0	751·9	"
	0·1086	0·2862 (3)	7	0·2862—0·2863	10	0·749	— 1·9	11·5	752·5	"

Alkohol und Harnstoff. $^1/_{100}{}^0$-Thermometer.

	0	2·568 (9)	2	—	—	—	—	—	—	Eisbildung
	0·02805	2·517	2	—	—	—	—	—	—	Keine Eisbildung
	0·03957	2·496	2	—	—	—	—	—	—	"
	0·05516	2·467	2	—	—	—	—	—	—	"
	0·1086	2·369	2	—	—	—	—	—	—	"
	0	2·568 (9)	2	—	—	—	—	—	—	Eis an der Kugel
	0·00960	2·550 (1)	2	—	—	—	—	—	—	Keine Eisbildung
	0·01856	2·532 (3)	2	—	—	—	—	—	—	"

unter α korr. $= \alpha . d$ sind die g-Mol des zweiten Nichtleiters nach der Eisausscheidung per Liter gegeben;

unter a_5 und a_6 die Depressionen, die dem zweiten Nichtleiter zukommen ($^1/_{100}{}^0$- und $^1/_{1000}{}^0$-Thermometer):

$$a_5 = a_1 \text{ korr.} - a_3 \text{ korr.}$$
$$a_6 = a_2 \text{ korr.} - a_4 \text{ korr.};$$

unter β und β' sind die van't Hoffschen Konstanten angegeben, wie sie am $^1/_{100}{}^0$- und $^1/_{1000}{}^0$-Thermometer für den zweiten Nichtleiter erhalten wurden;

unter f sind die Korrektionen gegeben, die für a_6 und a_5 angewendet werden müssen, um den Einfluss der Zimmertemperatur auf die Ablesung der Thermometer zu eliminieren (kann vernachlässigt werden beim $^1/_{1000}{}^0$-, nicht aber beim $^1/_{100}{}^0$-Thermometer);

unter β'' und β'' die molekularen Depressionen, wie sie am $^1/_{100}{}^0$- und $^1/_{1000}{}^0$-Thermometer erhalten sind, nachdem die Korrektion für die Zimmertemperatur angewandt worden ist.

Bei Durchsicht der Tabellen finden wir, dass Daltons Gesetz sehr gut an den Beobachtungen, die mit dem $^1/_{1000}{}^0$-Thermometer gemacht wurden, bestätigt wird, und so auch, obschon weniger gut, am $^1/_{100}{}^0$-Thermometer. Wir finden hier nicht nur eine sehr gute Konstante für den zweiten Nichtleiter, sondern auch beim Vergleich der Resultate mit denjenigen, die für denselben Nichtleiter allein in Lösung gefunden worden sind (siehe die zweite Abhandlung von „van't Hoffs Konstante etc.“), eine vorzügliche Übereinstimmung, welche keineswegs schlechter ist, als wenn die Konstante für denselben Körper zu verschiedenen Zeiten bestimmt wurde.

Da wir nun die van't Hoffsche Konstante für den zweiten Nichtleiter erhalten haben, so ist gleichzeitig der Beweis geführt worden, dass die Depressionen des ersten Nichtleiters unter einer korrekten Annahme berechnet worden sind, d. h. dass die Gefrierpunktserniedrigung des ersten Nichtleiters dieselbe ist, wenn er allein, oder wenn er in Gegenwart von anderen Stoffen in Lösung vorhanden ist.

Meine Ergebnisse über den Arrheniusschen Satz, das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz, den Rückgang der Dissociation infolge des gemeinsamen Ions, den Einfluss von Nichtleitern auf den Dissociationsgrad werde ich, sobald es meine Zeit erlaubt, veröffentlichen. Die erhaltenen Resultate sind sehr befriedigend.

Tabelle 2.

Harnstoff und Resorcin. $^1/_{1000}$°-Thermometer. Skala 0·3700—0·2617(8)°.

a_3 Beob. Depression des Harnstoffs	a Resorcin	Beob. totale Depression des Harnstoffs und Resorcins: a_1	k_1-k_2	a_1 korr.	a_3 korr. $= a_3 \times 0{\cdot}98689 \times d$ Harnstoff	b	c Ausgeschied. Eis in % der Lösung	d	a korr $= a\,d$ Resorcin	$a_5 = a_1$ korr. $- a_3$ korr. Resorcin	Daltons Gesetz $\beta = \frac{a}{a \text{ korr.}} \times 100$ Resorcin	$f \times 10^5$	Differenz $\times 10^5$	Daltons Gesetz β''
0·0524 (5)	—	0·0524 (5)	0	0·0524 (5)	—	1·049	1·311	100:98·69	—	—	—	+ 5		—
0·0503 (4)	0·005834	0·0618 (7)	— 0·5	0·0616	0·0504 (5)	1·269	1·586	100:98·41	0·005928	0·0112 (1)	188·9 (187·2)	+ 7	+ 2	—
0·0463 (4)	0·017035	0·0786	— 0·2	0·0786	0·0462 (3)	0·953	1·191	100:98·81	0·01724	0·0324 (3)	187·9 (187·4)	+ 9	+ 4	—
0·0126 (7)	0·02734	0·0941 (0)	0	0·0941 (0)	0·0425 (6)	0·858	1·073	100:98·93	0·02764	0·0515	186·3	+ 8	+ 3	—
0 0393 (4)	0·03682	0·1083 (2)	+ 0·6	0·1085 (4)	0·0392 (3)	0·856	1·070	100:98·93	0·03722	0·0692	185·9	+ 5	+ 0	

Harnstoff und Resorcin. $^1/_{100}$°-Thermometer.

a_4 Beob. Depression des Harnstoffs	a Resorcin	Beob. totale Depression des Harnstoffs und Resorcins: a_2	k_1-k_2	a_2 korr.	a_4 korr. $= a_4 \times 0{\cdot}98689 \times d$ Harnstoff	b	c Ausgeschied. Eis in % der Lösung	d	a korr. $= a\,d$ Resorcin	$a_6 = a_2$ korr. $- a_4$ korr. Resorcin	Daltons Gesetz $\beta = \frac{a}{a \text{ korr.}} \times 100$ Resorcin	$f \times 10^5$	Differenz $\times 10^5$	Daltons Gesetz β''
0·0508	—	0·0508	0	—	—	1·049	1·311	100:98·69	—	—	—	+ 37		—
0·0488	0·005834	0·0604	— 0·5	0·0603	0·0489	1·269	1·586	100:98·41	0·005928	0·0114	192·3	+ 56	+ 19	195·6
0·0449	0·017035	0·0764	— 0·2	0·0764	0·0448	0·953	1·191	100:98·81	0·01724	0·0316	183·4	+ 74	+ 37	185·6
0·0413	0·02734	0·0914	0	0·0914	0·0412	0·858	1·073	100:98·93	0·02764	0·0502	181·6	+ 48	+ 37	183·1

Tabelle 2 (Fortsetzung).

a_3 Beob. Depression des Rohrzuckers	α Harnstoff	Beob. totale Depression des Rohrzuckers und Harnstoffs: a_1	k_1-k_2	a_1 korr.	a_3 korr. = $a_3 \times 0{\cdot}9877 \times d$ Rohrzucker	b	c Ausgeschied. Eis in % der Lösung	d	α korr. = αd Harnstoff	a_5 korr. = a_1 korr. — a_3 korr. Harnstoff	Daltons Gesetz	$f \times 10^5$	Differenz × 10⁵	Daltons Gesetz
Rohrzucker und Harnstoff. $^1/_{1000}{}^0$-Thermometer[1]. Skala 0·3630—0·3216(7)°.														
0·0229	—	0·0229	0	0·0229	(0·02262)	0·982	1·227	100:98·77	—	—	—	+ 4		—
0·02265	0·004107	0·0304	0	0·0304	0·02265	0·998	1·238	100:98·76	0·004158	0·00775	186·4	+ 5	+ 1	—
0·02211	0·010168	0·0414 (3)	+ 0·6	0·0416 (5)	0·02212	1·028	1·275	100:98·73	0·01030	0·0195 (6)	189·3 (190·3)	+ 5	+ 1	—

a_3 Beob. Depression der Dextrose	α Harnstoff	Beob. totale Depression der Dextrose und des Harnstoffs: a_1	k_1-k_2	a_1 korr.	a_3 korr. = Dextrose	b	c	d	α korr. = αd Harnstoff	a_5 korr. = a_1 korr. — a_3 korr. Harnstoff	Daltons Gesetz	$f \times 10^5$	Differenz × 10⁵	Daltons Gesetz
Dextrose und Harnstoff. $^1/_{1000}{}^0$-Thermometer. Skala 0·3679—0·2442°.														
0·0227	—	0·0227	— 0·1	0·0227	(0·02243)	0·952	1·18	100:98·82	—	—	—	0	—	—
0·0218	0·01023	0·0414	+ 0·9	0·0117	0·0218	0·949	1·177	100:98·82	0·01035	0·0199	192·3	0	—	—
0·0213	0·01614	0·0514	+ 0·9	0·0517	0·02127	0·840	1·042	100:98·96	0·01631	0·0304	186·4	+ 8	—	—
0·0203	0·02769	0·0727 (6)	+ 0·9	0·0729(30)	0·02028	0·870	1·079	100:98·92	0·02799	0·0526 (7)	187·9 (188·3)	+ 8	—	—
0·0193	0·03868	0·0925	+ 0·9	0·0928	0·01926	0·780	0·967	100:99·03	0·03906	0·0735	188·3	+ 8	—	—
0·0178	0·05612	0·1237	+ 0·9	0·1240	0·01775	0·749	0·9288	100:99·07	0·05664	0·1062	187·6	+ 8	—	—
Dextrose und Harnstoff. $^1/_{100}{}^0$-Thermometer. Skala 4·2705—4·149°.														
0·0233	—	0·0233	— 0·1	0·0233	0·02303	0·952	1·18	100:98·82	—	—	—	0	—	—
0·0224	0·01023	0·0419	+ 0·9	0·0420	0·0224	0·949	1·177	100:98·82	0·01035	0·0196	189·4	0	189·4	—
0·0219	0·01614	0·0508	+ 0·9	0·0509	0·02187	0·840	1·042	100:98·96	0·01631	0·0290	178·0	62	181·5	—
0·0209	0·02769	0·0707	+ 0·9	0·0708	0·02088	0·870	1·079	100:98·92	0·02799	0·0499	178·3	66	180·8	—
0·0199	0·03868	0·0905	+ 0·9	0·0906	0·01986	0·780	0·967	100:99·03	0·03906	0·0707	181·1	74	183·1	—
0·0184	0·05612	0·1215	+ 0·9	0·1216	0·01835	0·749	0·9288	100:99·07	0·05664	0·1032	182·3	81	183·6	—

[1]) Der Becher zerbrochen nach der Konzentration 0·02211.

[1]) Der Becher zerbrochen nach der Konzentration 0·02211.

Tabelle 2 (Fortsetzung).

a Totale Zahl der Mol. des Alkohols und d. Harnstoffs	a Totale Depression des Alkohols und d. Harnstoffs	$k_1 - k_2$	a_1 korr.	b	c	d	α korr.	Daltons Gesetz $\beta = \frac{a \text{ korr.}}{\alpha \text{ korr.}} \times 100$	$f \times 10^5$	Daltons Gesetz
Alkohol und Harnstoff. $^1/_{1000}$°-Thermometer. **Skala 0·4864(5)—0·2862(3)°.**										
0·02805	0·0521	— 0·4	0·0520	0·912	1·14	100 : 98·86	0·02837	183·3	+ 1	—
0·03957	0·0743	— 0·8	0·0741	0·926	1·157	100 : 98·48	0·04007	184·9	+ 2	—
0·05516	0·1035	— 0·8	0·1032	0·747	0·934	100 : 99·07	0·05561	185·5	+ 3	—
			korr. — 0·0005°					korr. 184·6		
0·1086	0·2018	— 0·2	0·2018	0·749	0·936	100 : 99·06	0·1096	184·1	+ 15	184·5
0·00960	0·0179	— 1·6	0·0174	1·070	1·338	100 : 98·66	0·00978	178·2	—	—
			korr. — 0·0005					korr. 182·3	—	—
0·01856	0·0352	— 2·0	0·0346	1·13	1·413	100 : 98·59	0·01884	183·7	—	—
Alkohol und Harnstoff. $^1/_{100}$°-Thermometer. **Skala 2·568(9)—2·369°.**										
	0·051(2)	— 0·4	0·051(2)				0·02837	179·7 (183·3)	—	179·7(183·3)
	0·072(3)	— 0·8	0·071(2)				0·04007	177·2(179·7)	10	177·4(180)
	0·101(2)	— 0·8	0·100(1)				0·05561	179·8(181·6)	20	180·7(182)
	0·199(200)	— 0·2	0·199(200)				0·1096	181·6(182·5)	80	182·3(183·2)
	0·0180	— 1·6	0·0178				0·00973	182·9	—	182·9
	0·0360	— 2·0	0·0357				0·01884	189·5	—	189·5

[1]) Eine Ausgangslösung von 0·1371 Mol Alkohol und 0·0499 Mol Harnstoff wurde dargestellt; die Ausgangslösung enthielt somit 0·1870 Mol.

Christ Church, Oxford University.

Ueber die Krystallisation des unterkühlten Benzophenons.

Von

Karl Schaum.

Vor einiger Zeit[1]) bemühte ich mich, die Bedingungen für die Bildung der metastabilen Modifikation des Benzophenons festzustellen. Die zu diesem Zwecke angestellten Versuche führten zu einem eigentümlichen Ergebnis hinsichtlich der Krystallisationsneigung des unterkühlten Benzophenons. Wurde eine grössere Anzahl von zugeschmolzenen Röhrchen, welche ca. 1 cm^3 Benzophenon enthielten, längere Zeit über den Schmelzpunkt dieses Körpers erhitzt und dann wieder abgekühlt, so erstarrte ein Teil der Proben, während ein anderer im unterkühlten Zustand blieb und oft nach Wochen noch flüssig war. Dieses verschiedene Verhalten völlig gleich behandelter Proben suchte ich dadurch zu erklären, dass ich der Beschaffenheit der Gefässwände einen grossen Einfluss auf die Möglichkeit der Unterkühlung zuschrieb. Um diese Annahme zu prüfen, stellte ich neuerdings folgende Versuche an.

1. 62 zugeschmolzene Reagenzröhrchen wurden in einem Thermostaten auf einem schräg angebrachten, mit Gummiband durchflochtenen Drahtnetz befestigt. Dieselben enthielten 0·5—1 cm^3 Benzophenon, ausserdem waren einigen noch gewisse Zusätze beigefügt. Es enthielten Nr. 1—3 der Tabelle Quecksilber, 4—6 Platinschnitzel, 10—12 Glasperlen, 13—15 Glasstückchen, 16—18 Granaten, 19—21 Sand, 22—24 Bimsstein, 25—27 Marmorstückchen. Die Wände von 7—9 waren mit Flusssäure angeätzt, die von 28—30 mit einer Fettschicht überzogen. Dem Benzophenon in 31—33 waren kleine Mengen von Naphtalin zugefügt. Die Gefässe 34—62 enthielten nur Benzophenon.

Der Thermostat wurde in den ersten drei Versuchsreihen der Tabelle 30 Min. auf 52° gehalten, dann langsam abkühlen gelassen. Wenn die Krystallisation einer Probe direkt beobachtet wurde, so ist

[1]) Die Arten der Isomerie. Marburg 1897 (Habilitationsschrift).

die herrschende Temperatur mit der Dezimale notiert; anderenfalls, wenn eine Probe krystallisiert vorgefunden wurde, ist die nächsthöhere ganzzahlige Temperatur aufgezeichnet worden. Zur Orientierung über die Abkühlungsgeschwindigkeit diene die Angabe, dass von dem Passieren des Schmelzpunktes 48° bis zum Erreichen der Temperaturen

43	39	35	30	23 Grad
ca. 35	70	115	195	360 Minuten

verflossen waren. In der vierten, fünften und sechsten Reihe wurde der Thermostat, nachdem er, wie in den früheren Reihen, 30 Min. auf 52° erwärmt worden war, ca. 4 Stunden auf 47°, resp. 45·5°, resp. 44° gehalten. Bei diesen Temperaturen erstarrte keine Probe; beim Abkühlen wurden direkte Beobachtungen über die Krystallisation nicht angestellt. Diejenigen Proben, welche am anderen Tag (ca. 22 Stunden nach Passieren des Schmelzpunktes) krystallisiert vorgefunden wurden, sind mit der Zahl 18 (Zimmertemperatur) verzeichnet.

Die Tabelle zeigt, dass 6 Proben mit Zusätzen (7 war sehr stark geätzt) und 2 ohne solche in allen Versuchsreihen erstarrt sind; diesen Proben stehen 20 Gläser, darunter 6 mit indifferenten Zusätzen, gegenüber, deren Inhalt keine Krystallisationsneigung zeigte. Dieses Ergebnis bestätigt meines Erachtens den von mir früher gezogenen Schluss, dass die Krystallisationsneigung von den Körpern, mit denen der Schmelzfluss in Berührung ist (Glaswände, Zusätze), stark beeinflusst wird [1]). Ein Einfluss der Masse des unterkühlten Benzophenons hat sich nicht bemerklich gemacht. (Im allgemeinen ist Unterkühlung bei kleinen Mengen bekanntlich leichter zu erzielen, als bei grossen).

Auffallend ist die Thatsache, dass die Krystallisationsneigung mit der Zahl der Schmelzungen abnimmt. Es sind im ganzen erstarrt in Reihe I:40; in II:21; in III:18; in IV:15; in V:13; in VI:10 Proben, und zwar sind mit geringen Ausnahmen die in den späteren Reihen krystallisierten Proben bereits in der ersten Versuchsreihe erstarrt gewesen; die Reihenfolge der Krystallisation der in allen Reihen erstarrten Proben ist nicht dieselbe. Bei einer grösseren Anzahl von Gläsern, besonders bei 29 und 35, findet sich die bemerkenswerte Erscheinung, dass die bereits verschwundene Krystallisationsneigung wieder auftritt.

2. Die 18 Proben, welche die grösste Krystallisationsneigung zeigten, wurden mit Gummiband an einem Cylinder aus Drahtnetz befestigt und in einem grossen Becherglas verflüssigt. In der Versuchsreihe I (S. 725)

[1]) Vergl. F. Wald, Diese Zeitschr. 24, 509.

Tabelle zu 1.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
34·6	22·8	31·8	—	35·1	31·8	41·5	42·3	18	37·7	42·3	31·3
—	34·9	18	—	39·2	—	42·5	—	—	—	35·9	18
18	—	36·0	—	—	—	41	18	—	—	—	—
18	—	—	—	—	—	18	18	18	—	—	—
—	—	—	—	18	—	18	—	—	—	—	—
—	—	—	—	18	—	18	—	—	—	—	—

13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
—	—	37	18	41·8	31·8	41·8	40·7	42·3	41·6	—	—
—	—	18	—	—	18	40·4	39·3	40·9	29	—	—
—	—	18	—	—	—	39·5	39·0	38·4	23	—	—
—	—	—	—	—	18	18	18	18	18	—	—
—	—	—	—	18	—	18	18	18	—	—	—
—	—	—	—	—	—	18	18	18	—	—	—

25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
37	31·7	—	18	—	36·4	—	—	—	33·0	—	30·6
37·0	31·5	—	18	—	—	—	—	—	—	—	—
38·6	29·2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
18	18	—	18	—	18	—	—	—	—	—	—
18	18	—	—	18	—	—	—	—	—	18	—
18	18	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48
18	—	26·5	34·5	27	37	—	—	34·5	—	18	—
18	—	23·8	—	18	30·0	—	—	33·5	—	34·5	—
18	—	—	—	—	—	—	—	18	—	35·8	—
—	—	—	—	—	18	—	—	18	—	—	—
—	—	18	—	—	—	—	—	18	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	18	—	—	—

49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62
—	—	34·5	30·6	18	—	33·7	41·0	36·5	—	—	22·8	18	—
—	—	—	18	—	—	—	—	35·2	—	—	18	—	—
—	—	18	24	39·0	—	—	—	18	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	18	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	18	—	—	—	—	—
—	—	—	18	—	—	—	—	18	—	—	—	—	—

wurden die Gläser hiernach in kaltes Wasser gestellt und die dabei flüssig gebliebenen Proben für den nächsten Versuch in diesem Zustand gelassen. In der Versuchsreihe II wurden dagegen jedesmal die flüssig gebliebenen Proben durch Einstellen in eine Kältemischung zum Krystallisieren gebracht; nach der Verflüssigung wurden sie langsam im Wasser-

bad abgekühlt. Das Wiederauftreten der bereits verschwundenen Krystallisationsneigung war bei diesen Versuchen weit häufiger, als bei denen unter 1.

I.

Badtemperatur	Erhitzungsdauer	Erstarrt nach 30 Minuten
52°	30 Min.	13 Proben
52°	75 „	11 „
52°	150 „	10 „

II.

Badtemperatur	Erhitzungsdauer	Erstarrt nach vier Stunden	Am anderen Tag
56°	15 Min.	9 Proben	13 Proben
56°	120 „	10 „	11 „
70°	300 „	7 „	8 „

Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass durch längeres und höheres Erhitzen über den Schmelzpunkt, sowie durch langsames Abkühlen die Unterkühlung begünstigt wird. Nach Beendigung der Versuchsreihe II wurden die noch flüssigen Proben durch Abkühlen in einer Kältemischung sowie durch Klopfen zum Krystallisieren gebracht, darauf 30 Min. auf 52° erhitzt und dann sofort in kaltes Wasser gestellt. Dabei erstarrten alle Proben. Dies erscheint in Hinblick auf die Versuche I eigentümlich; es muss aber beachtet werden, dass die Erschütterungen, denen die Proben zur Hervorrufung der Krystallisation ausgesetzt wurden, die Berührungssphäre zwischen Glas und Schmelzfluss änderten; hierdurch können bei solchen Proben, welche keine Krystallisationsneigung mehr zeigten, neue der Erstarrung günstige Bedingungen geschaffen worden sein. Die nicht vermiedenen kleinen Erschütterungen werden auch das früher mehrfach erwähnte Wiederauftreten der verschwundenen Krystallisationsneigung veranlasst haben. Zu genauen Resultaten über die der Unterkühlung günstigsten Bedingungen wird man demnach nur bei Ausschluss jeder Erschütterung und Lagenveränderung der Gefässe gelangen.

3. 16 Proben, welche bei Zimmertemperatur keine Krystallisationsneigung mehr zeigten, wurden an einem Drahtcylinder befestigt und in eine gut isolierte Kältemischung aus Kochsalz und Eis gestellt. Nach 20 Stunden waren 12 Proben erstarrt. Dieselben wurden durch andere noch flüssige Proben ersetzt und alsdann wurden die Gläser wiederum 20 Stunden in einer Kältemischung gelassen; es fanden sich 11 erstarrte Proben vor. Von den 4 bei dem ersten Versuch flüssig gebliebenen

Proben fanden sich 3 auch diesmal noch flüssig vor; 2 von diesen erstarrten auch bei dem folgenden Versuch nicht. Die Proben wurden 30 Min. auf 100° erhitzt und nach kurzem Stehen an der Luft in eine Kältemischung eingestellt. Nach 4 Stunden waren 12 erstarrt. Auch dieser Versuch zeigt einen ungünstigen Einfluss zu rascher Abkühlung. Die bei dem letzten Versuch noch flüssig gebliebenen Proben, sowie einige weitere wurden mit einer Kohlendioxyd-Äther-Mischung völlig überdeckt. Wie ein Nebenversuch zeigte, erstarrt das Benzophenon in einer solchen Mischung zu einer unbeweglichen amorphen Masse; beim Erwärmen tritt dann Krystallisation ein. Ebenso fanden sich alle Proben, welche mit Kohlendioxyd-Äther bedeckt gewesen waren, nach einiger Zeit krystallisiert vor. Das unterkühlte Benzophenon krystallisiert also bei —79°, doch wird die Krystallisationsgeschwindigkeit erst bei höheren Temperaturen merklich.

Auffallenderweise habe ich bei allen beschriebenen Versuchen stets die stabile Benzophenonmodifikation erhalten. Die Bildungsmöglichkeit der, wie ich damals fand, gegen äussere Einflüsse in höchstem Grade empfindlichen metastabilen Form wird jedenfalls, ebenso wie die Möglichkeit der Unterkühlung, an das Vorhandensein günstiger Bedingungen in dem besprochenen Sinne geknüpft sein; anderenfalls entsteht beim Verlassen des unterkühlten Zustandes direkt die stabile Modifikation, oder die zunächst gebildete metastabile Form erleidet eine sofortige Umwandlung in jene. Vor allem ist es nötig, die Krystallisationsneigung des Benzophenons sehr zu verringern, damit dasselbe ohne Erstarrung zur stabilen Form auf tiefe Temperaturen, welche der Bildung des metastabilen Benzophenons besonders günstig sind, abgekühlt werden kann. Hohes Erhitzen drückt die Krystallisationsneigung herab; darauf beruht sicherlich die sonst unerklärliche Thatsache, dass mir bei den früheren Versuchen die Darstellung des metastabilen Benzophenons um so leichter gelang, je höher der Schmelzfluss erhitzt worden war. Vielleicht ist bei den vorliegenden Versuchen die grosse Berührungsschicht zwischen Flüssigkeit und Glas (die Gefässe hatten bei den Versuchen unter 1. sehr schräg gelegen) schuld daran, dass niemals die metastabile Form entstand, die ich früher, allerdings nur ausnahmsweise, aus dem nicht erhitzten Schmelzfluss erhielt.

4. Es wurde versucht, ob bei Temperaturen dicht unterhalb des Schmelzpunktes die Krystallisation des keimfreien Benzophenons erzwungen werden könne. Da ich beobachtet hatte, dass der Inhalt von Gefässen (besonders wenn diese Zusätze von Glasperlen, Glasstücken etc.

enthielten), welcher bei mittlerer Temperatur im ruhigen Zustand keine Krystallisationsneigung zeigte, durch Schütteln oder Klopfen zur Erstarrung gebracht werden konnte, so schmolz ich Benzophenon in Röhren ein, welche mit verschiedenen Zusätzen versehen waren, und befestigte dieselben in dicken, mit Blei beschwerten Korken. Die Röhren wurden im Thermostaten 30 Minuten über den Schmelzpunkt erhitzt und dann bei langsam fallender Temperatur unter Wasser kräftig geschüttelt, wobei die Korke mit der Hand gefasst und jede Berührung des Glases oder ein teilweises Herausheben desselben aus dem Wasser vermieden wurde. Die Erstarrungstemperaturen zeigten bei einem und demselben Gefäss ziemliche Schwankungen; im folgenden sind die bei einer grösseren Versuchsreihe beobachteten höchsten Krystallisationstemperaturen verzeichnet.

Rohr mit Glasstabstücken	44·2	44·4	45·5	45·6	46·2
„ „ Marmor	43·8	44·5	45·5		
„ ohne Zusatz	43·8.				

Bei den mit Sand gefüllten, sowie mit *HFl* geätzten Röhren erhielt ich oberhalb 43° keine Erstarrung.

Ähnliche Versuche stellte ich mit Phenol an, dessen Metastabilitätsgrenze bei 24° liegt[1]); ferner mit Salol, welches nach Ostwald[2]) grosse Unterkühlungsfähigkeit besitzt. Die Schüttelröhren wurden mit Glasperlen gefüllt; ich erhielt die Erstarrungspunkte:

für Phenol (Schmelzp. 43°)	37·4	37·5	37·6 (drei Versuche)
für Salol (Schmelzp. 42°)	37·4	37·2 (zwei Versuche).	

5. Aus den mitgeteilten Versuchen glaube ich folgende von den Schlussfolgerungen Ostwalds[3]) abweichende Schlüsse ziehen zu müssen.

Die Temperaturen, bei welchen sich das Benzophenon dauernd im unterkühlten Zustand halten lässt, gehören dem metastabilen Gebiet an, denn es ist nicht wahrscheinlich, dass sich ein wirklich labiler Zustand längere Zeit halten kann. Die Metastabilitätsgrenze des unterkühlten Benzophenons liegt unterhalb —20°, aber oberhalb —79°. Der metastabile Zustand bei Flüssigkeiten lässt sich nicht nur durch Keimwirkung (Anwesenheit der krystallisierten Phase) aufheben, sondern auch durch andere, der Krystallisation günstige Umstände, welche bisweilen durch die Natur der Körper, mit denen die Flüssigkeit in Berührung

---

[1]) Ostwald, Diese Zeitschr. 22, 302.

[2]) Diese Zeitschr. 22, 290.

[3]) Diese Zeitschr. 22, 301 ff. — Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) II², 291. 349.

ist, realisiert sind, in anderen Fällen sich durch äussere Eingriffe herbeiführen lassen. Die Aufhebung der Metastabilität bei Flüssigkeiten durch derartige Umstände ist ein Analogon für die Aufhebung der Metastabilität bei Dämpfen durch Staubpartikel etc. Für den metastabilen Zustand bei krystallisierten Phasen gelten die gleichen Beziehungen, wie für die metastabilen Flüssigkeiten. Es kann daher beim Verlassen eines metastabilen Zustandes der nächstliegende übersprungen werden, oder doch seine sofortige weitere Umwandlung auch innerhalb seines metastabilen Gebietes erfolgen, wenn die äusseren Bedingungen seiner Existenz ungünstig sind.

Marburg a. L., Chemisches Institut,
im März 1898.

Ueber das elektromotorische Verhalten des Chroms.

Von

W. Hittorf.

(Der k. Preuss. Akademie der Wissensch. zu Berlin mitgeteilt am 10. März 1898.)

(Mit 1 Figur im Text.)

§ 1. Herr Dr. H. Goldschmidt in Essen gewinnt seit einiger Zeit durch Reduktion mittels Aluminium nach einem höchst eleganten und praktischen Verfahren neben anderen schwerflüssigen Metallen auch Chrom in vollkommen geschmolzenem kohlenfreiem Zustande und in beliebig grosser Menge [1]). Ihm verdanke ich von diesem bis vor kurzem nur pulverförmig oder in dünnen Blättchen dargestellten Metalle zwei Stücke, von denen das eine, wahrscheinlich infolge langsamerer Erkaltung, auf dem Bruche bis 4 qmm grosse Krystallflächen zeigt, das andere feinkrystallinische Struktur besitzt. Beide sind spröde, von hellgrauer Farbe, haben schönen Metallglanz und leiten die Elektrizität gut. Zu den unten folgenden Versuchen diente das grobkrystallinische Stück; ich habe mich aber überzeugt, dass das andere sich ebenso verhält.

Bekanntlich bildet dieses Element drei bestimmte und vielfach untersuchte Verbindungsstufen, welche durch das stark basische Oxydul CrO, das Oxyd Cr_2O_3 und die Chromsäure CrO_3 in der Sauerstoffreihe vertreten sind, wenn wir von der unbeständigen Überchromsäure hier absehen.

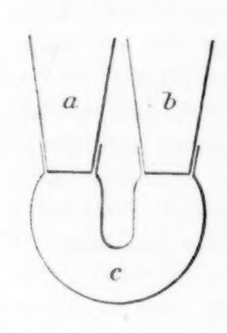
Kommt das Chrommetall mit stärkeren Lösungen von Salzsäure. zusammen, so tritt unter Erwärmung lebhafte Wasserstoffentwickelung ein, und es bildet sich die niedrigste Verbindungsstufe, das mit blauer Farbe leicht lösliche Chromchlorür. Ist die Säure verdünnter, so bedarf es der Erhöhung der Temperatur, damit die Auflösung erfolgt; aber Siedehitze genügt, um auch in sehr schwacher Lösung noch starke Wasserstoffentwickelung zu veranlassen. Reines Wasser ist dagegen ganz indifferent; auch bleibt Chrom an der Luft bei niederer Temperatur glänzend und läuft nicht an. Dies erfolgt erst in der Glühhitze; es bilden sich dann gelbe und blaue Oxydschichten, wie auf Stahl. Wie ClH verhalten sich BrH, FlH und selbst JH. Ebenso lösen verdünnte

[1]) Elektrochemische Zeitschr. 4, 143 (1897).

Schwefelsäure und Oxalsäure das Metall beim Erwärmen unter Wasserstoffentwickelung auf und erzeugen damit die Oxydulsalze. Die Lösung von SO_4Cr besitzt dieselbe Farbe wie die der Haloidsalze, während die Farbe des oxalsauren Chromoxyduls an diejenige der Übermangansäure erinnert. Die konzentrierte Schwefelsäure greift erst, stärker erhitzt, unter Entwickelung von SO_2 das Metall an. Salpetersäure, Chlorsäure und Überchlorsäure sind dagegen ohne alle Einwirkung, welches auch ihre Stärke und Temperatur ist. Ebenso greifen Lösungen der Phosphorsäure, Chromsäure, Citronensäure, Weinsäure, Ameisensäure, Essigsäure, sowie von Ätzkali und Natron Chrom weder in der Kälte, noch beim Erhitzen bis zum Sieden an[1]).

§ 2. Die Verbindungswärmen des Chroms, welche noch nicht bestimmt sind, deren Ermittelung aber jetzt keine Schwierigkeit mehr bieten kann, werden nicht unbeträchtlich sein. Gemäss jenem Verhalten und der Erfahrung Wöhlers, dass Chrom aus seinen geschmolzenen Salzen von Zink metallisch ausgeschieden wird, erwartete ich, dass es in der elektrischen Spannungsreihe als positives Metall nur dem Zink nachstehen werde. Zu meiner Überraschung zeigte es sich aber bei gewöhnlicher Temperatur in den Lösungen, in welchen es keine Wasserstoffentwickelung veranlasst, nicht nur elektronegativ gegen Zink, sondern auch gegen Kadmium, Eisen, Nickel, Kupfer Quecksilber, Silber.

Es ist ferner ganz indifferent gegen die Lösungen der neutralen Salze dieser Metalle, selbst wenn sie bis zum Sieden erhitzt werden. Auch Gold- und Platinchlorid, Palladiumchlorür werden von ihm nicht zersetzt. Nur in den Lösungen von $HgCl_2$, $CuCl_2$, $CuBr_2$ bewirkt es in der Siedehitze die Reduktion auf $HgCl$, $CuCl$, $CuBr$. Es verhält sich daher hier wie Silber und tritt überhaupt bei niederer Temperatur wie ein edles Metall auf.



§ 3. Ich benutzte nun dasselbe bei gewöhnlicher Temperatur als Anode bei der Elektrolyse der Lösungen, in welchen es indifferent ist, keinen Wasserstoff entwickelt. Es geht hier in den meisten Fällen eine Verbindung ein; diese ist aber nicht eine seiner niederen Verbindungsstufen, sondern stets die höchste, die Chromsäure; gelbe Schlieren fallen von seiner Oberfläche herab.

Um quantitativ diese merkwürdige Thatsache festzustellen, benutzte ich das beistehende einfache

[1]) Vergl. Moissan, Le four électrique p. 206.

Glasgefäss. Die Flüssigkeiten mit den Elektroden befinden sich, voneinander getrennt, in den Röhren (*a* und *b*), welche in dem U-förmigen Verbindungsstück (*c*) eingeschliffen sind und unten durch aufgekittete dünne Thonplatten sich, wenn nötig, schliessen lassen. Die eine Röhre mit dem gewogenen Chromstück, sowie das Verbindungsglas wurden mit der Lösung des Salzes oder der Säure beschickt, während die andere Röhre mit der Platinkathode eine spezifisch leichtere Flüssigkeit, meist die verdünntere Lösung des Salzes oder seiner Säure aufnahm. Neben diesem Gefässe wurde ein Silbervoltameter und ein Siemenssches Galvanometer in den Strom einiger Akkumulatoren aufgenommen. Nachdem letzterer eine genügende Zeit hindurchgegangen war, wurden das aufgelöste Chrom aus dem Verluste, sowie das gleichzeitig abgeschiedene Silber bestimmt.

In der Tabelle 1 sind die Ergebnisse dieser Versuche zusammengestellt.

Tabelle 1.

	Salz	Reduziertes *Ag*	Verlust des *Cr* gefunden	Verlust des *Cr* ber. als $Cr_{1/6}$
Nr. 1	*ClK*	0·5635	0·0526	0·0454
2	*BrK*	0·3361	0·0275	0·0271
3	*FlK*	1·1119	0·0991	0·0896
4	*CyK*	0·3922	0·0327	0·0316
5	SO_4K_2	0·4059	0·0352	0·0327
6	NO_3K	0·5084	0·0441	0·0409
7	*OHK*	0·4136	0·0349	0·0333
8	*ClH*	1·5153	0·1293	0·1221
9	*ClH*	0·6196	0·0529	0·0499
10	NO_3H	1·3682	0·1168	0·1103
11	SO_4H_2	1·1758	0·1157	0·0948
12	$C_2O_4H_2$	0·3359	0·0313	0·0271
13	*JK*	0·1792	0·	
14	*SCyK*	0·1038	0·	

In allen Lösnngen beträgt der Verlust der Chromanode etwas mehr, als dem reduzierten Silber äquivalent ist und der Formel $Cr_{1/6}$ entspricht. Die letzte Reihe der Tabelle giebt die aus dem Silbergewichte berechneten Verluste, indem als Atomgewicht des Chroms die Zahl 52.2 genommen wurde. Dieser Unterschied ist durch die Unreinheit des benutzten Chrommetalls bedingt. Es enthält nämlich 3·5 % Eisen, etwa 0·1 % Silicium und eine Spur Mangan, Stoffe, welche zum Teil aus dem zur Reduktion verwendeten Aluminium stammen werden. Von Aluminium selbst ist das Chrom frei. Versetzt man die gelbe Lösung, welche bei der Elektrolyse um die Anode sich gebildet hat, mit Am-

moniak, so erhält man einen gelblichen Niederschlag, welcher die aufgelösten fremden Stoffe enthält. Für Nr. 8, die Lösung, welche etwa 2 % Salzsäure enthielt, habe ich denselben näher untersucht. Er wurde mit den geschmolzenen Salzen $CO_3Na + CO_3K_2$ behandelt, da Chromsäure von Eisenoxyd bei der Fällung durch NH_3 festgehalten und hierdurch erst entfernt wird. Der unlösliche Teil, welcher aus Fe_2O_3 wesentlich bestand, wog nach dem Auswaschen und Glühen 0·0169 g und enthielt also 0·0118 g *Fe*, welches äquivalent mit 0·0037 $Cr_{1/6}$ ist.

Wird von dem gefundenen Verluste der Anode	0·1293 g
diese Menge *Fe* abgezogen	0·0118
und zum Reste	0·1175
das dem *Fe* äquivalente $Cr_{1/6}$	0·0037
addiert, so erhält man	0·1212
oder nahezu den oben berechneten Verlust	0·1221

Der von der Anode aufgelöste Teil enthält daher 9·1 % Eisen, oder fast dreimal soviel, als im gleichen Gewicht des Metalls sich findet.

Wie die Tabelle 1 lehrt, entsteht in gewöhnlicher Temperatur an der Chromanode in den 12 ersten Salzen, wie verschieden auch ihre Anionen sind, stets die höchste Oxydationsstufe, die Chromsäure.

Um dies zu erklären, kann man annehmen, dass die vom Strome ausgeschiedenen Anionen unter der Mitwirkung des Chroms das Lösungswasser zersetzen, indem sie sich mit dem Wasserstoff vereinigen, während Chrom mit dem Sauerstroff Chromsäure bildet. Denn bei Abwesenheit des Chroms zerlegen nur Fluor und die Anionen der Sauerstoffsalze nach unseren elektrochemischen Erfahrungen das Wasser. Das vom Strom abgeschiedene Chlor zersetzt dann dasselbe nur in verdünnten Lösungen und scheidet nur in geringer Menge Sauerstoff an der Anode aus. Brom und Cyan vermögen dies noch weniger.

Es wäre aber auch möglich, dass die Salzbildner hier mit dem Chrom direkt die höchste Verbindungsstufe eingehen, und diese dann durch Austausch mit dem Wasser die Wasserstoffverbindung und die Chromsäure erzeugen. Man wird gegen diese Auffassung einwenden, dass jene Verbindungen unbekannt, bis jetzt nicht dargestellt sind. Aber wir wissen, wie leicht sich die entsprechenden Verbindungen, die Chlor- und Fluor-Chromsäuren (CrO_2Cl_2 und CrO_2Fl_2), bilden, und dass diese mit dem Wasser sich sogleich in obiger Weise zersetzen.

Bei den Sauerstoffsalzen tritt nur der Sauerstoff mit dem Chrom in Vereinigung, während die Säure frei in der Lösung bleibt.

In der Lösung von *JK* und *SCyK* (Nr. 13 und 14) erscheinen die abgeschiedenen Anionen Jod und Schwefelcyan unverbunden, die Chrom-

anode erleidet keinen Verlust. Dies gilt für die Lösung aller Jodmetalle, auch für diejenige des Jodwasserstoffs, was ich noch besonders festgestellt habe. Dieses Verhalten der Jodwasserstofflösung ist recht charakteristisch für das Chrom unter obigen Verhältnissen, da es dieselbe Lösung beim Erwärmen unter lebhafter Wasserstoffentwickelung zerlegt und mit dem Jod dann die niedrigste Verbindungsstufe, Chromjodür, bildet.

Merkwürdig ist auch die Bildung der Chromsäure in den verdünnten Lösungen von ClH, BrH, FlH, SO_4H_2 und $C_2O_4H_2$, da diese Säuren bei verhältnismässig geringer Temperaturerhöhung unter lebhafter Wasserstoffentwickelung die niedrigste Verbindungsstufe mit dem Chrom geben.

Man kann sich leicht überzeugen, dass Chrom als Anode mit reiner metallischer Oberfläche der Bildung der gelben Chromsäure unterliegt, und dass kein basisches Oxyd oder Superoxyd erkennbar auftritt. Macht man nämlich, z. B. in der Lösung von ClH, Chrom zuerst zur Kathode mit lebhafter Wasserstoffentwickelung und sodann durch Umkehrung der Stromrichtung zur Anode, so fallen sogleich die gelben Schlieren herab. Oxydschichten, wie sie Chrom durch Glühen an der Luft annimmt, reduziert aber der Wasserstoff sogleich, lässt sie nicht bestehen.

§ 4. Um das elektromotorische Verhalten des Chroms genauer festzustellen, wurde das nämliche Glasgefäss mit aufgekitteten dünnen Thonplatten benutzt. Die eine Röhre nahm die Salzlösung und das Metall, die andere eine Lösung von NO_3Ag mit einem Blech von chemisch reinem Silber auf, während das U-Gefäss eine spezifisch schwerere Lösung von NO_3Na enthielt. In den Strom des so gewonnenen konstanten galvanischen Elementes wurde der Widerstand von 30000 S. E. nebst dem Siemensschen Sinusgalvanometer aufgenommen. Die Sinus der Ablenkungswinkel können hier bei dem grossen Widerstand den elektromotorischen Kräften proportional gesetzt werden. Durch Vergleichung mit einem Kadmium-Normal-Element erfolgte die Zurückführung auf Volt.

Die Tabelle 2 giebt die elektromotorischen Kräfte für zwei Kombinationen und einige Metalle, welche wir später gebrauchen werden.

Chrom giebt keine Ablenkung, wenn es als Anode gedient und nach Abspülung der Chromsäure durch destilliertes Wasser in die Kombinationen gebracht wird. Hat es diese Behandlung vorher nicht erfahren, so erfolgt vielfach eine Ablenkung durch dasselbe. Diese nimmt

aber langsam ab. Die Abnahme wird beschleunigt, wenn man den Strom ohne den grossen Widerstand schliesst, und wird nach einiger Zeit Null. Wir kommen § 11 hierauf zurück.

Tabelle 2.

Elektromotorische Kräfte bei 5° der Kombinationen:

a. $M / ClK(1), NO_3Na, NO_3Ag(1) / Ag$

b. $M / NO_3Na(1), NO_3Na, NO_3Ag(1) / Ag$.

Anode	Kombination a.		Kombination b.	
M	Abl. des Galv.	Volt	Abl. des Galv.	Volt
Amalg. Zink	sin. 38·7°	1·534	sin. 36·9°	1·473
Kadmium	23·4	0·974	21	0·879
Blei	27·25	1·123		
Eisen	22·9	0·955	21·8	0·911
Zinn	24·3	1·010	21·2	0·887
Kupfer	16·3	0·689	11·5	0·489
Chrom	0		0	
Normal-Kadmium-Element:			24·55	1·0194

Sind die Lösungen der freien Säuren so verdünnt, dass Chrom keine Wasserstoffentwickelung giebt, und werden sie statt ClK und NO_3Na in die Kombinationen aufgenommen, so verhalten sie sich mit Chrom bei niederer Temperatur ebenso. Sind dieselben aber so stark, dass Chrom Wasserstoff entwickelt, so giebt die Kombination bei Einschaltung von 30000 S. E.: Sin. 25·5° oder 1·056 Volt, und übertrifft diejenige mit Kadmium.

Die Kombination $Cr | JK, NO_3Na, NO_3Ag | Ag$ hat eine Stärke von Sin. 6° bis 10·5°, je nach der Konzentration. Es rührt dies daher, dass diese Elektrolyte, wie ich früher gezeigt[1]), zwischen inaktiven Metallen elektromotorische Kräfte von 0·22 bis 0·44 Volt besitzen. Jod und Silber, welche beim leitenden Schluss der Kombination frei werden, haben eine Lösungswärme, welche nicht unbeträchtlich ihre Verbindungswärme übersteigt.

§ 5. Es unterliegt keinem Zweifel, dass, wie schon bemerkt, die Bildung der Chromsäure eine nicht unbeträchtliche Wärmequelle abgiebt, wenn auch ihre Grösse noch nicht bestimmt ist. Ist das Chrom nicht Anode eines hindurch geleiteten Stromes, so findet in den Lösungen der Tabelle 1 keine Einwirkung auf dasselbe statt. Es äussert keine der Wärmeentwickelung entsprechende elektromotorische Kraft und befindet sich in einem Zustande, den ich daher als elektromotorisch inaktiven oder kurz als inaktiven bezeichnen will.

---

[1]) Diese Zeitschr. **10**, 604.

Die Chromsäure und die ihr entsprechenden Verbindungen der Salzbildner sind keine Elektrolyte. Die Elemente, welche sich in dieser Hinsicht wie Chrom verhalten, treten in der Mehrzahl als Isolatoren auf. Nur wenige leiten hinreichend, um ihre elektromotorischen Kräfte untersuchen zu können. Zu diesen gehören Wolfram und Vanad, welche jetzt durch die verdienstvollen Arbeiten von Moissan in geschmolzenem Zustande dargestellt sind. Ich erwarte, dass diese Metalle ebenfalls ans Ende der Spannungsreihe neben Platin sich stellen, obgleich die Bildung ihrer Verbindungen eine ansehnliche, wenn auch noch nicht gemessene Wärmequelle abgiebt[1]). Die gut leitende Kohle verdankt wahrscheinlich ebenfalls jenem Umstande ihr analoges elektromotorisches Verhalten. Wir hätten dann hier eine chemisch bestimmt charakterisierte Klasse von Metallen, deren Verbindungsenergie vielleicht sich gar nicht in elektrische umwandelt.

Um hierüber genauere Auskunft zu erhalten, habe ich durch jede der beiden Kombinationen:

a. $Cr | ClK(1), NO_3Na, NO_3Ag(1) | Ag$

b. $Cr | NO_3Na(1), NO_3Na, NO_3Ag(1) | Ag$

den Strom mehrerer Daniellschen Elemente geleitet und die Gegenkraft, welche auf den Durchgang verwendet wird, bestimmt. Diese ohne Diaphragmen aufgebauten Daniell wurden bereits früher beschrieben[2]). Die Messung geschah nach der Ohmschen Methode am Sinusgalvanometer.

Bei der Temperatur 8° gaben 2 D.

bei Einschaltung von 598·08 S. E.: sin. 23°

„ „ „ 298·59 „ „ 46·2,

daraus berechnet sich als elektromotorische Kraft 2 D.: $252 = 2 \times 126$.

Als der Strom der beiden D. durch die Kombination a. floss, wurde

bei Einschaltung von 298·59 S. E.: sin. 21°

„ „ „ 99·48 „ „ 34·3 erhalten,

daraus folgt die elektromotorische Kraft 2 D. — $C = 200·96$.

Daher beträgt die Gegenkraft C: $51·04 = \frac{51·04}{126·00} = 0·405$ D. Als 4 Daniell benutzt wurden, ergab sich 4 D.: $507·47 = 4 \times 126·87$. Ging der Strom derselben durch die Kombination a., so wurde 4 D. — $C = 453·75$ und daher $C = 53·72 = \frac{53·72}{126·87} = 0·424$ D. gefunden.

---

[1]) Sollte ich in Besitz derselben gelangen, so werde ich sie wie Chrom näher untersuchen. Auch Uran verdient eine Bearbeitung und stellt interessante Verhältnisse in Aussicht.

[2]) Diese Zeitschr. **10**, 602.

Bei beiden Bestimmungen gab die Chromanode gelbe Chromsäure, kein Gasbläschen trat an ihr auf.

Es wurden nun die letzten Messungen wiederholt, nachdem das Chrom durch ein dünnes Blech von reinem Platin ersetzt war, an dem Chlor in freiem Zustande sich entwickelte. Hier wurde erhalten:

$$4\,\mathrm{D.} - C' = 440{\cdot}2,$$

$$\text{daher } C' = 67{\cdot}27 = \frac{67{\cdot}27}{126{\cdot}87} = 0{\cdot}530\,\mathrm{D.}$$

Ohne Zweifel würde der Unterschied der Gegenkräfte der Kombinationen mit den Anoden *Cr* und *Pt*, von welchen die erstere das Chlor bindet, die letztere nicht, kleiner ausgefallen sein, wenn das Chrom chemisch rein, frei von Eisen gewesen wäre. Es wird Interesse haben, die Bestimmungen mit solchem Materiale zu wiederholen.

Bei der Kombination b. ergaben analoge Messungen mit 2 Daniell die Gegenkräfte 0·427 D. und 0·502 D., je nachdem *Cr* oder *Pt* die Anode bildeten.

§ 6. Nach der zweiten Erklärung, welche in § 3 für die Entstehung der Chromsäure aufgestellt ist, muss erwartet werden, dass die Elektrolyse der Chlor-Brom-Fluor-Cyan-Salze die noch nicht dargestellten höchsten Verbindungsstufen dieser Salzbildner mit dem Chrom liefern wird, wenn dabei das Wasser, welches ihre Unbeständigkeit bedingt, ausgeschlossen ist. Es sind also jene Salze nicht gelöst, sondern geschmolzen der Elektrolyse zu unterwerfen und Chrom als Anode zu benutzen.

Zu dem Ende befand sich auf dem Boden eines kleinen Porzellantiegels ein Stückchen Wismut, um als Kathode das austretende Alkalimetall aufzunehmen. In dasselbe tauchte ein mit einem Porzellanröhrchen umgebener Eisendraht und stellte die Verbindung nach aussen her. Das Salz im übrigen Raume des Tiegels nahm, nachdem es geschmolzen war, das gewogene Chromstück auf. Letzteres war an einem Platindraht so aufgehängt, dass dieser nicht mit dem Inhalt des Tiegels in Berührung kam. Beim geschmolzenen $ZnCl_2$ wurde als Kathode ein Platinblech eingetaucht, an dem sich das Zink ausschied.

Ein ganz anderes Resultat, als das erwartete, stellte sich ein. Die ausgeschiedenen Anionen jener Salze bildeten jetzt mit dem Chrom die niedrigste Verbindungsstufe: das Chrom erfuhr einen dreimal so grossen Verlust, als oben bei der Elektrolyse ihrer Lösungen, wie die Tab. 3 lehrt:

Tabelle 3.

	Salz geschmolzen	Reduz. Ag	Verlust des Chroms gefunden	ber. als $Cr_{1/2}$
Nr. 1	$ClK + ClNa$	0·4659	0·1157	0·1126
2	BrK	0·6997	0·1703	0·1692
3	JK	0·4820	0·1321	0·1165
4	Cl_2Zn	0·0726	0·0183	0·0176
5	Cl_2Zn	0·5443	0·1356	0·1316

Da die Luft bei diesen Versuchen ungehinderten Zutritt hat, so wurden die entstehenden Chromsalze grün gefärbt, indem sie sich teilweise höher oxydierten.

Im geschmolzenen CyK verband sich das Cyan nur zum Teil mit dem Chrom, ein anderer Teil entwich als Gas.

Das leicht schmelzbare Rhodankalium verhält sich hier wie in der Lösung: das ausgeschiedene Schwefelcyan verbindet sich nicht mit dem Chrom.

§ 7. Dieses veränderte Verhalten des Chroms als Anode steht in engstem Zusammenhange mit der Thatsache, dass die Salze des § 2, welche unser Metall in ihren Lösungen nicht zersetzt, von ihm reduziert werden, wenn sie geschmolzen die höhere Temperatur angenommen haben. Hiervon habe ich mich überzeugt bei den geschmolzenen Verbindungen: $CdCl_2$, $CdBr_2$, CdJ_2, $CuCl$, $AgCl$, $PbCl_2$, u. a. Es entsteht jedesmal die niedrigste Verbindungsstufe des Chroms, welche durch den Zutritt des Sauerstoffs der Luft eine grüne Färbung annimmt.

§ 8. Bei vielen Salzen tritt diese Änderung im Verhalten des Chroms schon in der wässerigen Lösung bei mehr oder weniger erhöhter Temperatur ein.

Am auffallendsten erfolgt sie bei den Wasserstoffverbindungen der Halogene, wie im § 1 geschildert wurde. In den stärkeren Lösungen derselben bildet sich die niedrigste Verbindungsstufe des Chroms mit und ohne Strom schon bei gewöhnlicher Temperatur; in den verdünnteren ist eine Erhöhung nötig, die aber nirgends die Siedehitze überschreitet. Man erkennt hierbei deutlich, dass, solange eine gewisse Temperatur, welche um so höher ist, je verdünnter die Lösung, nicht erreicht ist, das Chrom indifferent bleibt. Mit Eintritt derselben erfolgt dann plötzlich stürmisch die Wasserstoffentwickelung und die Auflösung als niedrigste Verbindungsstufe.

In den Lösungen von ClK, $ClNa$, $ClNH_4$, Cl_2Ba, Cl_2Ca, welche ich untersucht, und wahrscheinlich in den Lösungen der Chlorverbin-

dungen aller Alkali- und alkalischen Erdmetalle tritt der Wechsel im Verhalten des Chroms, wenn es Anode ist, schon in der Nähe der Siedetemperatur ein. Durch einen einfachen Versuch, der sich für die Vorlesung eignet, lässt sich diese Änderung hier darlegen. Solange die Temperatur der Salzlösung niedrig ist, fallen gelbgefärbte Schlieren von der Chromanode herab. Nähert sich die Flüssigkeit der Siedehitze, so ändert sich die Farbe, und bläulich grüne Streifen treten auf.

Zur quantitativen Bestimmung erhielt der eine Schenkel einer U-Röhre die Lösung des Salzes; in dem anderen lagerte auf derselben eine spezifisch leichtere Lösung von ClH. Um die Verdunstung einzuschränken, waren sie mit Korken verschlossen. In den erstgenannten Schenkel tauchte das gewogene Stück Chrom, an einem Platindraht befestigt, allein unter die Oberfläche der Flüssigkeit, während im zweiten ein Platinblech die Kathode abgab. Der hier freiwerdende Wasserstoff konnte durch eine kleine Öffnung im Korke entweichen. Die Erwärmung erfolgte im Wasserbade. Der Strom von zwei oder drei Akkumulatoren, welcher hindurchgeleitet wurde, durchfloss ausserdem wieder das Silbervoltameter und das Siemenssche Galvanometer. Ich teile die Ergebnisse mit, welche Lösungen von $BaCl_2$ und NH_4Cl geliefert haben.

Tabelle 4.

Chrom als Anode bei 100°.

	Gelöstes Salz	Reduz. Ag	Verlust des Cr gefunden	ber. als $Cr_{1/2}$
Nr. 1	$BaCl_2$	0·2561	0·06305	0·06193
2	NH_4Cl	0·3319	0·0795	0·0802

Die Brom-Cyan-Fluor-Salze geben in der Siedehitze noch gelbe Chromsäure, wie die Tabelle 5 zeigt:

Tabelle 5.

Chrom als Anode bei 100°.

	Gelöstes Salz	Reduz. Ag	Verlust des Cr gefunden	ber. als $Cr_{1/3}$
Nr. 1	BrK	0·1855	0·01625	0·01495
2	CyK	0·3329	0·0275	0·0268
3	FlK	0·1428	0·0131	0·0115

Bei den Jodverbindungen der Alkalimetalle wird noch nicht in den Lösungen bei 100° alles ausgeschiedene Jod von der Chromanode zu Jodür gebunden; ein Teil wird frei, wie in niederer Temperatur. Dies zeigt sich deutlich an der Färbung der Schlieren und wird bestätigt von den beiden quantitativen Bestimmungen der Tabelle 6:

Tabelle 6.

Chrom als Anode bei 100°.

	Gelöstes Salz	Reduz. *Ag*	Verlust des *Cr* gefunden	ber. als $Cr_{1/2}$
Nr. 1	*JK*	0·2747	0·0385	0·0664
2	*JK*	0·2617	0·0431	0·0633

In den Lösungen der Chlorsalze der Metalle der Magnesiumgruppe giebt Chrom als Anode, soweit meine Untersuchung geht, bei 100° noch Chromsäure. Eine höhere Temperatur ist hier für den Wechsel erforderlich.

Sehr gut lässt sich dieses beim Chlorzink verfolgen, das bekanntlich ausserordentlich leicht löslich in der Wärme ist. Durch fortgesetztes Eindampfen kann man den Siedepunkt seiner Lösung beliebig steigern und stetig bis zum Schmelzpunkt des wasserfreien Salzes erhöhen. Solange die Lösung des Zinkchlorids unterhalb 130° bleibt, bildet das Chrom als Anode Chromsäure; die Umgebung desselben färbt sich gelb. Oberhalb dieser Temperatur entsteht Chromchlorür, grüne Färbung stellt sich ein. Ich habe im letzten Falle eine quantitative Bestimmung gemacht, die bereits unter Nr. 5 in die Tabelle 3 aufgenommen ist. Dem benutzten Zinkchlorid war Zinkoxyd zugesetzt, um freie Salzsäure sicher auszuschliessen.

Dem Chlorzink ähnlich verhielt sich Chlormagnesium. Die Lösungen, welche unter 105° sieden, gaben hier noch gelbe Chromsäure. Erst bei 107° entstanden grüne Schlieren.

Auch die Chlorverbindungen der leichter reduzierbaren Metalle von § 2, welche in der Siedehitze von Chrom nicht zersetzt werden, geben in dieser Temperatur an der Anode, wie in niederer, Chromsäure. Als Belege möge dienen:

Tabelle 7.

Chrom als Anode bei 100°.

	Salze gelöst	Reduz. *Ag*	Verlust des *Cr* gefunden	ber. als $Cr_{/6}$
Nr. 1	$CdCl_2$	0·3848	0·0340	0·0310
2	$CuCl_2$	1·6470	0·1394	0·13275

§ 9. Die Bildung der Chromsäure geht parallel mit dem Unvermögen des Chroms, die Reduktion der leicht zersetzbaren Metalle nach § 2 zu bewirken.

Befindet sich jedoch das Chrom bei der Siedehitze gleichzeitig in Berührung mit einem der Salze *ClK*, *ClNa* u. s. w., welche ihm dann den neuen Charakter geben, so wird es aktives Metall und reduziert die

Chlorverbindungen des *Cu*, *Au*, *Pd*, *Pt*. Unterhält man daher in einem Reagiergläschen die Lösung eines der letztgenannten Salze mit Chrom, welches als Anode Chromsäure gebildet hat, im Sieden, so tritt keine Reduktion ein, wie lange auch das Sieden dauert. Das Chrom ist inaktiv und hierzu unfähig. Giebt man aber nun eines der ersteren Salze reichlich hinzu, so wird es aktiv und scheidet in kurzer Zeit das leicht reduzierbare Metall gewöhnlich pulverförmig ab. Je weniger die Menge des zugefügten *ClK* u. s. w. beträgt, desto langsamer erfolgt die Reduktion; sie wird zuletzt nicht mehr erkennbar. Nur solange die höhere Temperatur dauert, geht sie vor sich und hört auf, wenn Erkaltung eintritt.

Die Salze, welche in der Siedehitze bei der Elektrolyse noch Chromsäure geben, haben diese Wirkung nicht.

Die Salze $CdCl_2$, $PbCl_2$ werden bei Zusatz von *ClK* u. s. w. in der Siedhitze von Chrom noch nicht reduziert.

Wenn man die Lösung eines der Salze *ClK* u. s. w. unter Zusatz eines leicht reduzierbaren, z. B. $CuCl_2$, mit Chrom als Anode der Elektrolyse in der Siedehitze unterwirft so scheidet sich an der Anode rotes Kupfer aus. Der Verlust, welchen das Chrom jetzt erleidet, ist nicht unbeträchtlich grösser, als dem gleichzeitig reduzierten Silber nach der Formel $Cr_{1/2}$ entspricht, da zur Elektrolyse der Reduktionsvorgang sich gesellt.

Chrom als Anode bei 100°.

Salze gelöst	Reduz. *Ag*	Verlust des *Cr* gefunden	Verlust des *Cr* ber. als $Cr_{1/2}$
ClK und etwas $CuCl_2$	0·9127	0·2411	0·2207

Erhitzt man Chrom in einer verdünnten Lösung von *ClH* unter Zusatz von etwas $CuCl_2$ u. s. w., so erfolgt neben der Entwickelung des Wasserstoffs die Abscheidung des Metalles, aber beides verhältnismässig langsam. Erhitzt man aber die verdünnte Salzsäure nur mit Chrom, bis lebhafte Wasserstoffentwickelung eintritt, und setzt jetzt die Lösung von $CuCl_2$ u. s. w. hinzu, so erfolgt die Reduktion viel rascher. Hier wird auch das Bleisalz zersetzt, nicht aber noch das des Kadmiums.

§ 10. Indem das Chrom unter den mitgeteilten Verhältnissen chemisch aktiv wird, ändert es, wie zu erwarten, seine Stellung in der Spannungsreihe. Diese Änderung erfolgt nicht plötzlich in der Nähe der Siedehitze, sondern geht stetig mit der Erhöhung der Temperatur vor sich.

Es wurde das Glasgefäss mit der Kombination a.

$$Cr / ClK(1),\ NO_3Na,\ NO_3Ag(1) / Ag$$

im Wasserbade erhitzt und die elektromotorische Kraft bei den wachsenden Temperaturen, wie früher, unter Aufnahme von 30000 S. E. und des Sinusgalvanometers bestimmt. Folgende Ablenkungen wurden erhalten:

Temp.	6°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	85°	100°
Sinus	1	8	16·5	20·5	22·2	22·7	23·2	24	24·2 = 1·006 V.

Je verdünnter die Lösung des *ClK*, desto höher ist die Temperatur, bei welcher eine stärkere Änderung erfolgt. Als obige Lösung durch Zusatz von Wasser auf das sechsfache Volumen gebracht war und in der Kombination erwärmt wurde, ergaben sich folgende Zahlen:

Temp.	10°	45°	65°	72°	74°	76°	79°	86°	89°
Sinus	0·2	1·2	2	5	10	15	18	19	21

Ganz anders ist bekanntlich das Verhalten der gewöhnlichen Metalle, welche in der Kombination a. nur wenig ihre elektromotorische Kraft im Temperaturintervall 0—100° ändern. Ich lasse, um den Unterschied darzulegen, zum Vergleich mit Tabelle 2 einige Bestimmungen folgen:

Tabelle 8.

Elektromotorische Kräfte der Kombination a. bei 100°.

Metall	Sinus	Volt
Amalgam. Zink	38·25	1·539
Kadmium	25·9	1·072
Kupfer	18·5	0·778

Bei fallender Temperatur lassen sich obige Bestimmungen mit Chrom nicht machen, da der Zustand, welchen es bei höherer Temperatur annimmt, nicht sogleich, wie im nächsten Paragraphen näher erörtert werden wird, verschwindet.

Die Kombination a. mit Chrom verhielt sich, nachdem die Lösung von *ClK* durch eine von zwei Proz. Salzsäure ersetzt war, beim Erwärmen im Wasserbade ähnlich. Bei 55° trat bereits lebhafte Wasserstoffentwickelung ein und Sin. 26·8 = 1.106 V. wurde am Galvanometer abgelesen. Diese Ablenkung blieb, als die Temperatur weiter bis 100° stieg. Je verdünnter die Salzsäure, desto näher dem Siedepunkte liegt die Temperatur, bei welcher die Wasserstoffentwickelung und die vollständige Aktivität des Chroms eintreten.

Die Kombination a: $Cr|ClK$, NO_3Na, $NO_3Ag|Ag$ bildet bei der Siedhitze ein konstantes galvanisches Element. Ich habe in den Strom desselben nach Entfernung der 30000 S. E. ein Silbervoltameter aufgenommen und nach einiger Zeit den Verlust des Chroms, sowie das Gewicht des Silbers, welches er reduziert hatte, bestimmt. Folgende Zahlen wurden gefunden:

Reduz. *Ag*	Verlust des *Cr* gefunden	ber. als $Cr_{1/2}$
0·0654	0·0166	0·0158

In den geschmolzenen Halogensalzen hat das Chrom selbstverständlich ebenfalls eine grosse elektromotorische Kraft, ist aktiv und nimmt die entsprechende Stelle in der Spannungsreihe ein. In folgender Weise liess sich leicht ein konstantes Element aus geschmolzenem $ClK + ClNa$ bilden. Der Kopf einer kleinen irdenen Pfeife wurde so weit entfernt, dass nur eine Schale für die Aufnahme von etwas $ClAg$ übrig blieb. In letzteres taucht ein Platin- oder Silberdraht, welcher, von der Röhre des Pfeifchens umgeben, die Verbindung nach aussen vermittelte. Ein Chromstück und die Schale mit $ClAg$ wurden in das geschmolzene Salz getaucht und gaben mit 30000 S. E. am Galvanometer: Sin. 24·6°.

In den Lösungen der Salze, welche bei 100° während der Elektrolyse an der Chromanode noch Chromsäure geben, welche aber bei etwas weiter gesteigerter Temperatur, wie die Chlorverbindungen der untersuchten Metalle der Magnesiumgruppe, Chromchlorür erzeugen, nimmt das Chrom in dem Intervall 0—100° stetig grössere elektromotorische Kräfte an, erreichte aber nicht den Wert, welcher bei ClK erhalten wurde.

Es giebt endlich Halogensalze, in deren Lösung das Chrom innerhalb des Intervalles 0—100° ganz unverändert inaktiv bleibt und keine grössere elektromotorische Kraft annimmt. So verhält es sich in der Lösung von BrK und der Chlorverbindungen der leicht reduzierbaren Metalle, von denen ich $CuCl_2$, $PdCl_2$ untersucht habe.

Um über die Temperatur, bei welcher das Chrom in diesen letztgenannten Salzlösungen aktiv wird und dieselben reduziert, etwas näheres zu erfahren, habe ich einige derselben mit Chromstückchen in dickwandige Glasröhrchen eingeschmolzen und über 100° erhitzt. Die Lösung von SO_4Cu zeigte sich noch unverändert, nachdem sie in der Temperatur 225° gewesen war. Dagegen enthielt die gleichzeitig erhitzte Lösung von $CuCl_2$ zahlreiche rote *Cu*-Teilchen. Die Lösung von $PdCl_2$ zeigte schon schwarze Metallabscheidungen, als sie die Temperatur 195° erfahren hatte.

§ 11. Von grossem Interesse ist noch die Thatsache, dass Chrom den aktiven Charakter, den es in Berührung mit geschmolzenen oder siedend heissen Chlorsalzen annimmt, nach der Trennung nicht sogleich verliert, sondern bei gewöhnlicher Temperatur eine Zeitlang behält.

Lässt man die Kombination a. Cr/ClK, NO_3Na, NO_3Ag/Ag aus der Siedehitze erkalten, während in den Strom die 30000 S.E. und das Sinusgalvanometer eingeschaltet sind, so bleibt die grosse Ablenkung bis zur gewöhnlichen Temperatur oft unverändert bestehen.

Weit beständiger wird der aktive Zustand, wenn man das Chrom einige Minuten bei noch höherer Temperatur mit Chlorsalzen in Berührung bringt. Ich tauche dasselbe gewöhnlich in geschmolzenes $ZnCl_2$ unter. Nach dem Herausziehen wird es in destilliertes Wasser geworfen, getrocknet und in die Kombination gebracht. Sind in dem Strom 30000 S.E. und das Sinusgalvanometer, so beobachtet man meist dieselbe Ablenkung wie bei 100°.

Diese elektromotorische Kraft nimmt hier langsam ab. Die Abnahme wird sehr beschleunigt, wenn man den eingeschalteten Widerstand verringert; nach Entfernung desselben geht es rasch in den inaktiven Zustand, wie er in den ersten Paragraphen beschrieben ist. Noch schneller erfolgt dies, wenn Chrom zur Anode eines durchgeleiteten stärkeren Stromes gemacht wird; es entsteht daher stets an demselben die gelbe Chromsäure.

Dient das in geschmolzenem $ZnCl_2$ aktiv gewordene Chrom nicht als Anode, so bewahrt es diesen Zustand sehr lange. Er äussert sich auch dadurch, dass Chrom dann allein ohne ClK u. s. w. die leicht reduzierbaren Metalle *Cu*, *Pd* aus den Lösungen ihrer Salze bei 100° auszuscheiden vermag.

§ 12. Anders als die Halogensalze verhalten sich die Sauerstoffsalze gegen Chrom. Wie in § 1 erwähnt, bildet unser Metall mit verdünnter Schwefelsäure und Oxalsäure beim Erwärmen unter lebhafter Wasserstoffentwickelung Oxydulsalze und ist daher hier aktiv.

Unterwirft man aber die Lösungen der schwefelsauren und oxalsauren Alkalimetalle mit Chrom als Anode bei 100° der Elektrolyse, so bildet es Chromsäure. Als Beleg diene:

Chrom als Anode bei 100°.

Salz	Reduz. *Ag*	Verlust des *Cr* gefunden	Verlust des *Cr* ber. als $Cr_{1/6}$
$C_2O_4K_2$	0·2931	0·0255	0·0236

Dasselbe erfolgt bei der Elektrolyse von geschmolzenen Sauerstoffsalzen:

Chrom als Anode.

Geschmolz. Salz	Reduz. *Ag*	Verlust der Anode gefunden	Verlust der Anode ber. als $Cr_{1/6}$
$SO_4Na_2 + SO_4Mg$	0·3243	0·0263	0·0261
$NO_3K + NO_3Na$	0·1253	0·0115	0·0101

Von den Sauerstoffsäuren, welche nach § 1 ganz indifferent gegen Chrom sind, lässt sich die Phosphorsäure in ihrer Lösung durch Eindampfen in der Temperatur sehr hoch steigern. Ich habe sie in einer Platinschale bis 300° erhitzt und vom Chrom, welches als Anode eines durchgeleiteten Stromes diente, in allen Temperaturen Chromsäure erhalten.

Mit diesem Verhalten steht in Einklang die Thatsache, dass die Kombinationen:

b. $Cr \mid NO_3Na(1),\ NO_3Na,\ NO_3Ag(1) \mid Ag$

c. $Cr \mid SO_4K_2,\ NO_3Na,\ NO_3Ag \mid Ag$

die elektromotorische Kraft so gut wie unverändert in ihrer Kleinheit beim Erhitzen bis 100° bewahren.

Auch in den geschmolzenen Sauerstoffsalzen wird Chrom nicht aktiv. Die Kombination: Cr / geschmolzen $(NO_3Na + NO_3K)$, $ClAg|Ag$ zeigte keine bestimmte Ablenkung am Sinusgalvanometer mit 30000 S. E. Die Nadel schwankte zwischen $\pm 1{\cdot}5°$.

Ist Chrom durch Einlegen in geschmolzenes $ZnCl_2$ aktiv geworden, und wird es nach dem Erkalten und Abspülen in obige Kombinationen b. und c. der Lösungen von Sauerstoffsalzen gebracht, so erhält man bei Einhaltung von 30000 S. E. am Sinusgalvanometer zuerst: Sin. 22·5°. Solange die Stromstärke durch den grossen Widerstand klein bleibt, ist die Abnahme der Ablenkung eine langsame; sie betrug z. B. noch nach 6 Minuten Sin. 20°. Wird der Widerstand aber entfernt, so verschwindet der aktive Zustand rasch, wie für die Kombination a. in § 11 beschrieben ist.

Die Kombination b. habe ich benutzt, um einige weitere Aufklärungen über die elektromotorischen Zustände des Chroms zu erhalten.

Es scheint, dass der aktive Zustand unseres Metalles sein ursprünglicher ist. Zu diesem Schlusse führen nämlich folgende Erfahrungen.

Chrom, welches als Anode eines stärkeren Stromes bei gewöhnlicher Temperatur gedient und Chromsäure gebildet hat, ist, wie oben erörtert, elektromotorisch inaktiv und giebt, nach sorgfältiger Abspülung mit destilliertem Wasser in die Kombination b. aufgenommen, keine Ablenkung des Galvanometers. Erzeugt man nun an einem solchen Stück, während es in der Luft sich befindet, eine frische Bruchfläche und bringt es mit derselben in die Kombination bei Einschaltung von 30000 S. E., so erhält man Ablenkungen $>$ Sin. 20°, die aber so rasch abnehmen, dass eine genaue Einstellung der Nadel nicht möglich ist.

Ganz besonders schnell wird wieder die Abnahme nach Entfernung des Widerstandes. Diese Veränderungen erfolgen hier unvergleichlich

schneller als am Chrom, welches durch Einlegen in geschmolzenes $ZnCl_2$ aktiv geworden ist.

An der Luft nimmt die Aktivität der frischen Bruchfläche nur langsam ab. Als dieselbe nach der Gewinnung einen Tag gelegen und nun in die Kombination gebracht wurde, konnte ich noch eine Ablenbung $>$ Sin. 15° feststellen.

Der aktive Zustand, den Chrom in geschmolzenem $ZnCl_2$ annimmt, erhält sich an der Luft noch länger. So fand ich für ein Stück, welches 17 Stunden gelegen, zuerst Sin. 15° und nach 48 Stunden noch Sin. 14°.

§ 13. Chrom, welches gegen die Lösungen von Ätzkali und Natron, wie im § 1 angegeben, ganz indifferent selbst in der Siedehitze bleibt, äussert in der Kombination, welche diese Lösungen enthält: $Cr \mid OHNa,\ NO_3Na,\ NO_3Ag \mid Ag$, eine nicht unbedeutende elektromotorische Kraft. Bei 10° gab dieselbe mit 30000 S. E. am Sinusgalvanometer: Sin. 8·8°. Als ihre Temperatur im Wasserbade gesteigert wurde, traten folgende Zunahmen ein:

Temp.	20°	25°	30°	35°	45°	50°	55°	65°	71°	75°	85°
Sinus	9·5	10	10·8	11·3	12·6	13	14	15·5	16	16·6	17

Als das kaustische Natron im Silbertiegel geschmolzen war, und Chrom nebst der Pfeifenschale, welche mit $(NO_3K + NO_3Na)$, sowie $ClAg$ und dem Platindraht beschickt war, eintauchten, gab das Sinusgalvanometer bei 30000 S. E.: Sin. 15°.

Die Kombination machte ihre selbständige elektromotorische Kraft auch geltend, als sie bei gewöhnlicher Temperatur in den Strom von 2 Daniell-Elementen aufgenommen wurde. Während in den früher (§ 5) benutzten Kombinationen a. und b. ein Teil der elektromotorischen Kraft der Daniell für den Durchgang verbraucht wurde, und daher dieselbe vermindert erschien, trat hier eine Vergrösserung ein. Es wurde gefunden:

$$\begin{aligned} 2\,\text{D.} + C' &= 298{\cdot}17 \\ 2\,\text{D.} \quad &= 255{\cdot}76 \\ \hline \text{Daher } C' &= \ \ 42{\cdot}41 = 0{\cdot}332\,\text{D.} \end{aligned}$$

Zur Bildung der Chromsäure gesellt sich die Vereinigung derselben mit dem Natron als Wärmequelle.

Der Zustand, welchen das Chrom bei Berührung mit der Lösung der kaustischen Alkalien annimmt, besteht nach der Trennung ebenfalls einige Zeit fort. Als es in der kochenden Lösung gelegen hatte, gab es nach dem Erkalten und der Abspülung in der Kombination b. des vorigen Paragraphen mit 30000 S. E. am Galvanometer: Sin. 13°,

und als es in derselben Lösung von gewöhnlicher Temperatur gewesen war: Sin. 10°.

§ 14. Unter den bis jetzt beschriebenen Bedingungen bildete das metallische Chrom stets entweder die höchste oder die niedrigste Verbindungsstufe. Die mittlere wird erhalten, wenn man Lösungen von Chlormetallen in Alkohol absolutus mit Chrom als Anode der Elektrolyse bei gewöhnlicher Temperatur unterwirft. Es diente mir eine starke Lösung von $ZnCl_2$, welche mit einem Platinblech als Kathode in einem Becherglase sich befand. Die Flüssigkeit leitet, wie ich aus meinen Arbeiten über die Wanderungen der Ionen wusste, sehr schlecht. 20 Akkumulatoren schieden in 15 bezüglich 30 Minuten die Quantitäten der Tabelle aus. Da der Strom den Alkohol sehr stark erwärmt und leicht zum Kochen bringt, so muss für Abkühlung gesorgt werden.

Tabelle 9.

Elektrolyse einer alkoholischen Lösung.

Salz	Reduz. *Ag*	Verlust des *Cr* gefunden	ber. als $Cr^{1}/_{3}$
$ZnCl_2$	0·2249	0·0389	0·0363
$ZnCl_2$	0·3117	0·04915	0·0502

Es entsteht hier $CrCl_3$, welches löslich ist und die Flüssigkeit schön grün färbt.

Die Lösungen der Jodmetalle in Alkohol absolutus (J_2Cd wurde von mir benutzt) verhalten sich wie die wässerigen. Jod scheidet sich unverbunden ab, die Chromanode erleidet keinen Verlust.

Als Chrom, welches zu diesen Bestimmungen gedient hatte, nach der Abspülung mit Alkohol und Wasser, sowie dem Trocknen mittels Löschpapier in die Kombination *b* mit 30000 S. E. gebracht wurde, gab es Sin. 6°. Die Ablenkung nahm wie in den früheren Fällen sogleich ab.

§ 15. In der Beschreibung des Verhaltens des Chroms bin ich im wesentlichen dem Gange gefolgt, welchen meine Untersuchung genommen hatte, und teilte die mit den einfachsten Mitteln gewonnenen Thatsachen, unbeeinflusst von einer Theorie, mit. Es wird zweckmässig sein, in einem Rückblicke die Erfahrungen kurz zusammenzufassen und zu einigen Schlüssen zu benutzen.

Chrom als Anode kann je nach der Temperatur und dem Lösungsmittel bei demselben Elektrolyten jede seiner drei Verbindungsstufen bilden; seine Oberfläche befindet sich dabei in verschiedenen Zuständen, welche nach der Trennung eine gewisse Zeit hindurch sich erhalten.

Am stabilsten erscheint bei gewöhnlicher Temperatur der elektromotorisch inaktive Zustand. Dieser ist schon lange beim Eisen bekannt und wird hier gewöhnlich als passiver bezeichnet. Gegenwärtig gilt mit Recht für dieses Metall als festgestellt, dass seine Passivität durch eine dünne, vom Auge meist nicht erkennbare Oxydhaut bedingt wird.

Ich halte es nicht für möglich, dass ein ähnlicher Überzug den inaktiven Zustand des Chroms bedingt.

Es ist zwar richtig, dass das in der Glühhitze angelaufene Chrom in der Kombination *b* elektromotorisch sich ebenso wie das mit rein metallischer Oberfläche verhält. Allein folgende Verhältnisse widersprechen jener Annahme meines Erachtens ganz entschieden.

Das Chrom bildet, wesentlich abweichend vom Eisen, im inaktiven Zustande als Anode in wässeriger Salzlösung eine bestimmte chemische Verbindung, die Chromsäure, welche sich auflöst. Dabei erneuert sich also seine Oberfläche, die glänzend metallisch bleibt, und fortwährend gelangen Teilchen aus seinem Inneren in dieselbe. Wäre nun ein unsichtbares Oxydhäutchen die Ursache seines unverändert bleibenden inaktiven Zustandes, so müsste dasselbe ununterbrochen abgestossen und neu erzeugt werden. Der Verlust des Chroms könnte nicht dem Faradayschen Gesetz und der Formel $Cr_{1/6}$ entsprechen, sondern müsste grösser sein, da neben der Elektrolyse die Bildung der Oxydhaut vor sich geht.

Auch folgende Erfahrung spricht gegen die Existenz eines unsichtbaren Oxydhäutchens. Als Chrom in der Lösung von ClH abwechselnd zur Kathode und Anode gemacht wurde, hätte der Wasserstoff das Oxyd entfernen müssen. Dann wäre aber das Metall aktiv geworden, und bei der Umkehrung der Stromrichtung wäre statt Chromsäure Chromchlorür entstanden.

Endlich spricht das Verhalten, welches Chrom als Anode in den wässerigen Lösungen der Jodsalze zeigt, gegen das Vorhandensein eines Oxydhäutchens. Wie wir gesehen, wird Jod hier frei abgeschieden, und Chrom erfährt keinen Verlust an Gewicht. Ich habe das Chrom, welches bei der Elektrolyse eines Jodsalzes als Anode dienen sollte, vorher durch Einlegen in geschmolzenes $ZnCl_2$ aktiv gemacht. Es erschien aber nach der Elektrolyse inaktiv, obgleich Sauerstoff an derselben sich nicht beteiligt hat.

Daher haben wir beim Chrom ein elektromotorisches Verhalten, wie es früher von manchem Forscher irrtümlich beim Eisen angenommen worden ist.

In den drei Zuständen zeigt unser Metall so verschiedene Eigenschaften, wie sie sonst nur verschiedene Metalle besitzen.

Im inaktiven Zustande ist es ein edles Metall, reduziert kein anderes Metall aus der Lösung seiner Salze und steht am Ende der Spannungsreihe beim elektronegativen Platin. Befindet es sich dagegen in dem Zustande, welchen es bei der Bildung seiner elektrolytischen niedrigsten Verbindungsstufe hat, so nimmt es unmittelbar hinter dem Zink in der Spannungsreihe Stellung und verdrängt die Metalle, welche elektronegativer sind, aus ihren Salzen. Es bindet als Anode bei gleichem Gewicht eine dreimal so grosse Menge des Anions, als es im inaktiven aufnimmt.

Hat es endlich den Zustand, bei welchem es die mittlere Verbindungsstufe giebt, so liegen seine Eigenschaften zwischen den angegebenen.

Im inaktiven Zustande verbindet es sich nicht mit freiem Jod, selbst wenn dieses in statu nascendi ist. Im aktiven entzieht es das Jod dem Wasserstoff und vereinigt sich damit.

Da wir gegenwärtig noch keine befriedigende Vorstellung von dem Wesen einer chemischen Verbindung und einer elektromotorischen Kraft besitzen, so müssen wir auf eine Erklärung verzichten. Aber von Nutzen für die Gewinnung einer Theorie wird künftig die Kenntnis der Umstände sein, welche den Wechsel jener Zustände des Chroms veranlassen.

Nach den in § 12 besprochenen Erfahrungen scheint der aktive Zustand, welchen Chrom bei der Bildung der niedrigsten Verbindungsstufe hat, der ursprüngliche zu sein, da eine frisch hergestellte Bruchfläche ihn besitzt. Er ändert sich aber an der Luft in gewöhnlicher Temperatur langsam und geht in den inaktiven über.

Dieser Wechsel erfolgt schneller, wenn unser Metall als Anode eines elektrischen Stromes mit den austretenden Anionen in Berührung kommt, und zwar um so rascher, je stärker der Strom, je grösser also die ausgeschiedene Menge der Anionen ist.

Der inaktive Zustand ist, soweit meine jetzige Erfahrung reicht, in niederer Temperatur an der Luft wie in den Salzlösungen beständig. Die Steigerung der Temperatur bringt aber in letzteren den aktiven in vielen Fällen zurück.

Bei der geringsten Erhöhung der Temperatur erfolgt dies bei Berührung mit den Wasserstoffverbindungen der Halogene. Wahrscheinlich wird es durch den Umstand bedingt, dass letztere dem Bestande der Chromsäure feindlich sind, mit derselben sich umsetzen.

Hierin dürfte auch der Grund für die Thatsache liegen, dass in alkoholischer Lösung bei der Berührung mit demselben Anion unser Metall nicht Chromsäure, sondern die zweite Verbindungsstufe $CrCl_3$ bildet.

Auf die Wasserstoffsäuren folgen bezüglich der Höhe der Temperatur, in welcher die Aktivität zurückkehrt, die Chlorsalze der Alkali- und alkalischen Erdmetalle, welche bei 100° sie bewirken, sodann die Chlorverbindungen von Metallen der Magnesiumgruppe und zuletzt der leicht reduzierbaren Metalle. Dieser Einfluss des Kations auf die Höhe der Temperatur, bei welcher der Wechsel erfolgt, ist recht auffallend und beachtenswert.

Der aktive Zustand, welcher so wiedergewonnen wird, bleibt nach der Trennung und Erkaltung eine Zeitlang bestehen und scheint um so haltbarer zu sein, je höher die Temperatur des Wechsels war.

Die Sauerstoffsalze sind mit Ausnahme der Säuren SO_4H_2 und $C_2O_4H_2$ nicht im stande, der Chromanode den aktiven Zustand wiederzugeben, wohl weil der vom Strome abgeschiedene Sauerstoff stets die Bildung der Chromsäure veranlasst.

Referate.

51. Über gewisse Schwingungen höherer Ordnung und abnormer Intensität von D. J. Korteweg (Verhand. Kon. Ak. v. Wet. (1) **5,** Nr. 8; Archives Néerlandaises (2) **1,** 229. 1897). In dieser für die Theorie der Spektrallinien wichtigen Abhandlung wird eine neue Art von Schwingungen, welche zur Erklärung von gewissen, neben den Hauptlinien auftretenden Nebenlinien dienen können, eingehend betrachtet. Zuerst wird gezeigt, dass bei der schwingenden Bewegung eines Mechanismus mit m Freiheitsgraden, wenn die höheren Potenzen und Produkte der Geschwindigkeiten und Verschiebungen berücksichtigt werden, die Bewegung des Systems allgemein durch m Reihenentwicklungen wiedergegeben werden kann. Im allgemeinen werden diese Reihen stark konvergieren. Doch giebt es Fälle, wo einzelne Glieder sehr gross werden können, nämlich wenn eine nahezu lineare homogene Beziehung existiert zwischen den Schwingungszahlen n_x, n_y, . . ., nämlich:

$$p n_x + q n_y + \cdots = \varrho,$$

wo p, q etc. ganze Zahlen sind, und ϱ eine gegen n_x, n_y . . . sehr kleine Grösse ist. Je nach den Werten von p, q, . . . wird ein korrespondierendes Glied der Reihenentwicklung sehr gross werden, und es wird die von diesem Gliede repräsentierte Schwingung eine abnorm grosse Intensität erreichen. Das sind dann die sogenannten Relationsschwingungen, welche bei schwingenden Systemen eine grosse Rolle spielen können.

Es wird nun weiter gezeigt, dass bei allen Relationsschwingungen die Schwingungszahlen denjenigen der Hauptschwingung sehr nahe liegen, und dass die Intensität der betreffenden Schwingung in Grössenordnung um zwei Grade bezüglich des Argumentes h der Reihenentwicklung (h ist eine, im Vergleich mit einer bestimmten Länge l, kleine Länge) erhöht werden kann, d. h. ein Glied mit h^3 kann ein Glied von der Grössenordnung h werden, u. s. w. Nur in sehr exceptionellen Fällen kann diese Erhöhung noch mehr betragen.

Relationsschwingungen können sehr leicht in einfachen Mechanismen erzeugt werden (der Verf. verweilt bei den Versuchen von Jonquières [C. r. **105.** 1887] über doppelte Pendel etc.). Auch beim Schall erscheinen sie und sind leicht zu beobachten. Doch zeigen sie sich erst in ihrer vollen Bedeutung beim Lichte.

Schon Routh machte in seinem „Treatise on the stability of a given state of motion“ (Chap. 7) darauf aufmerksam, „dass jedes Glied höherer Ordnung, wenn seine Periode mit derjenigen einer Hauptschwingung des Systems fast identisch ist, wichtige Wirkungen auf die Grösse der Schwingung ausüben kann“ (Seite 90), und „dass nur dann, wenn die Wurzeln der Bewegungsgleichung derart beschaffen sind, dass eine Beziehung stattfindet von der Gestalt $p n_x + q n_y + \cdots = n_z$ (nahezu), unter den höheren Potenzen wichtige Glieder zu finden sind. Die Ordnung der zu betrachtenden Glieder wird $= (p) + (q) + \cdots$ sein, doch werden — ausser wenn diese Summe ebenfalls klein ist — jene Glieder wahrscheinlich un-

bedeutend bleiben. (Mit (p), (q), etc. werden die absoluten Werte p, q, etc. bezeichnet, abgesehen vom Zeichen.)

Letztere Behauptung wird nun von Herrn Korteweg näher präzisiert. Wird nämlich die genannte Summe $(p) + (q) + \cdots$ mit S bezeichnet, so wurde von ihm gefunden, dass, wenn $S > 4$, die stärksten Relationsschwingungen die Ordnung h^{S-3} nicht übersteigen. Es wird dann an jeder Seite einer mit einer Hauptschwingung übereinstimmenden Spektrallinie eine Relationsschwingung auftreten, welche sich höchstens zu einer mit der Ordnung h^{S-3} korrespondierenden Intensität erheben kann; die weiteren Schwingungen werden noch niedrigere Intensitäten besitzen. Ist dagegen $S \overline{<} 4$, so wird bei Intensitätsvergrösserung der Schwingungen des Systems (z. B. durch Erhitzung) im allgemeinen auch die Intensität der Relationsschwingungen zunehmen, bis ihre Intensität von der nämlichen Grössenordnung wie der der Hauptschwingung geworden ist; mit zunehmender Erwärmung werden sich also im Spektrum an beiden Seiten einer Hauptlinie mit wachsender Intensität zahlreiche Linien zeigen; erst in gleichen Entfernungen voneinander, rasch abnehmend an Intensität bei zunehmender Entfernung von der Hauptlinie, werden sie — während fortwährend neue hinzukommen — immer mehr in Helligkeit der der Hauptschwingung sich nähern, indem zugleich ihre gegenseitigen Entfernungen fortwährend mehr ungleich werden, je nach der speziellen Bewegungsart des Systems. Erleidet folglich das schwingende System in kurzer Zeit zahlreiche Erschütterungen, so werden auch durch die jedesmal geänderte Bewegungsart die gegenseitigen Entfernungen der Relationsschwingungen sich fortwährend ändern, so dass die Linien sich scheinbar verbreitern und schliesslich zu einem einzigen Bande verschmelzen, welches sich nach den Rändern hin allmählich verwischt.

Nach diesem allgemeinen Teil der Abhandlung folgt jetzt eine eingehende Erörterung der verschiedenen Fälle $S = 2$, 3 oder 4 mit zahlreichen Anwendungen und Hinweisen auf die Theorie der Spektrallinien. Wie interessant dieser Teil der Abhandlung auch ist, so müssen wir auf die Wiedergabe verzichten, indem die mathematischen Deduktionen einer gedrängten Auseinandersetzung nicht fähig sind. Doch wird das Gesagte genügend sein, die Lektüre der kurzen, doch inhaltreichen Schrift einem jeden zu empfehlen, welcher sich mit spektral-theoretischen Fragen beschäftigt. *van Laar.*

---

52. Über eine einfache Methode zur quantitativen Analyse mit Hilfe des Telephons von H. Erdmann (Ber. **30**, 1175—1183. 1897). Hat man ein Salzgemisch aus bekannten Bestandteilen, aber in unbekanntem Verhältnis, so ist die Leitfähigkeit einer bestimmten (z. B. einprozentigen) Lösung eine sehr nahe lineare Funktion der Zusammensetzung. Man kann also aus der Kenntnis der Werte für die reinen Bestandteile und der Messung des Wertes des Gemisches die Zusammensetzung berechnen.

Das Ergebnis wird, wie immer bei der indirekten Analyse, um so genauer, je mehr die Werte der Bestandteile voneinander abweichen. Bei den naheliegenden Grössen der äquivalenten Leitfähigkeiten fällt dies nahezu mit der Bedingung zusammen, dass die Äquivalentgewichte möglichst verschieden sind.

Um die Vergleiche mit geringsten Hilfsmitteln ausführen zu können, und gleichzeitig die Temperaturfehler auf ein Minimum zu bringen, benutzt der Verf.

(wie es schon vor langer Zeit der Ref. gethan hatte, vgl. Journ. f. prakt. Chemie **30,** 34) als Vergleichswiderstand ein zweites Widerstandsgefäss, das mit einer geeigneten Flüssigkeit, z. B. einer der reinen Lösungen gefüllt wird.

Der Verf. wendet das Verfahren insbesondere zur Bestimmung des Rubidiums neben Kalium an, für welche Elemente es keine analytische Trennungsmethode giebt, und zeigt, dass es bequem und genau ist. *W. O.*

---

53. **Über Arsenmonoselenid und die Dampfdichte des Selens** von F. Szarvasy (Ber. **30,** 1244—1248. 1897). Nach der Methode von V. Meyer wurden folgende Dampfdichten des Selens bestimmt:

Temp.	Dichte
774°	7·03
815	6·63
898	5·83
918	5·60
956	5·63
969	5·43
1165	5·50

Für Se_2 berechnet sich 5·466; dieser Wert tritt von 900° ab ein. Biltz hat bei 1800° denselben Wert 5·54 gefunden. *W. O.*

---

54. **Die ionisierende Kraft der Lösungsmittel** von W. C. Dampier Whetham (Phil. Mag. **44,** 1—9. 1897). Um Wasser durch Lösungsmittel zu ionisieren, benutzte der Verf. als solche Essigsäure, Ameisensäure und Trichloressigsäure und bestimmte die spezifische Leitfähigkeit der Gemische mit wechselnden Wassermengen. Er erhielt bei Essig- und Trichloressigsäure Kurven, die asymptotisch zur Prozentachse anfangen (d. h. kleine Mengen bringen unverhältnismässig geringe Leitfähigkeit hervor), ein Maximum erreichten und dann bis auf Null abfallen, doch so, dass die Prozentachse fast rechtwinklig geschnitten wird. Bei Ameisensäure nimmt die Leitfähigkeit zuerst fast proportional der Wassermenge zu; die Kurve ist somit mehr symmetrisch.

Der Verf. macht die Annahme, dass unterhalb des Maximums Lösungen von Wasser in den Säuren, oberhalb Lösungen der Säure in Wasser vorliegen. Wenn eine solche Annahme einen bestimmten Sinn hat, so muss es der sein, dass in den ersteren Lösungen das Wasser ionisiert ist, in den anderen die Säure. Das erstere erklärt der Verf. aber ausdrücklich für unwahrscheinlich und giebt dafür auch ein Experiment, nach welchem Wasser in Ameisensäure eine molekulare Gefrierpunktserniedrigung von 2·52° zeigt, während sich nach van't Hoffs Formel 2·84° berechnet. *W. O.*

---

55. **Spezifische Leitfähigkeiten und Gefrierpunkte der Lösungen von Wasser in Ameisensäure** von W. Novak (Phil. Mag. **44,** 9—20. 1897). Die spezifischen Leitfähigkeiten der Gemische, jedes bei seinem Gefrierpunkt τ gemessen, liegen in einer geraden Linie bezüglich der letzteren, so dass die Gleichung gilt: $L = 64{\cdot}77 - 6{\cdot}937\,\tau$. Ebenso giebt die Beziehung zwischen spezifischer Leitfähigkeit und Prozentgehalt an Wasser eine Gerade, $L = 6{\cdot}10 + 10{\cdot}546\,p$, und desglei-

chen zwischen Gefrierpunkt und Prozentgehalt $\tau = 8.52 - 1.537p$. Dies gilt bis etwa 6% Wasser. *W. O.*

---

56. Die Bildung von Quecksilberhäuten durch einen elektrischen Vorgang von R. Appleyard (Phil. Mag. **44**, 74—76. 1897). Wenn ein mit Wasser getränkter poröser Körper zwischen zwei Quecksilbermassen eingeschaltet wird, und man sendet einen Strom durch, so bekleidet sich die Seite des Körpers, die mit dem positiven Quecksilber in Berührung ist, mit einer stetigen Quecksilberhaut, die auch bestehen bleibt, wenn man den Apparat auseinandernimmt und das überschüssige Quecksilber entfernt. Die Erscheinung trat ein mit Filtrierpapier, Gips, Gelatine, gebranntem Thon, Asbestpapier, Schafleder. Am besten ist Asbestpappe. *W. O.*

---

57. Untersuchungen über das Drehvermögen der optisch aktiven Isomeren von Ph. Guye und J. Gerschgorin (Arch. sc. phys. nat. (4) **4**, 113—124 u. 203—217. 1898). Nachfolgende Ester sind hergestellt, auf ihre Dichte, ihre Molekularbrechung und ihre Drehung untersucht worden. Die letzteren Zahlen führen zu folgenden Regeln: In homologen Reihen mit zunehmendem Drehvermögen hat der *i*-Propylester eine grössere Drehung als der *n*-Propylester; umgekehrt verhalten sich die Reihen mit abnehmendem Drehvermögen:

	Valeriansäure-	Cupronsäureester
n-Propyl-	+ 1·99	+ 1·87
i-Propyl-	+ 2·54	+ 2·10
n-Butyl-	+ 1·86	+ 1·61

Ähnlich verhalten sich die Butylester:

	Amyläther	Valeriansäureester	Cupronsäureester
n-Butyl-	+ 2·99	+ 1·86	+ 1·61
i-Butyl-	+ 2·69	+ 1·41	+ 1·28
sek. Butyl-	+ 3·02	+ 2·12	+ 1·88

Nimmt man den sekundären Ester hinzu, so ist die Reihenfolge: sekundär, normal, iso, bez. umgekehrt.

Es werden hieraus und aus anderen vorhandenen Messungen folgende Schlüsse gezogen:

Die isomeren Propyl- und Butylradikale üben auf das Drehvermögen der Stoffe, in welche sie eintreten, spezifische Einflüsse aus, welche in Reihen gleichen Ganges den gleichen Sinn haben.

In Reihen von entgegengesetztem Gange kehren sich die Einflüsse um.

Die Reihenfolge der Einflüsse ist Isopropyl < sek. Butyl < Propyl < *n*-Butyl < *i*-Butyl. *W. O.*

---

58. Weitere Beobachtungen über die Entwickelung von Sauerstoff bei Reduktionen von K. Frenzel, S. Fritz und V. Meyer (Ber. **30**, 2515—2519. 1897). Im Anschluss an frühere Versuche (**22**, 647) und an eine Beobachtung von H. Erdmann (Lieb. Ann. **294**, 68), nach welcher bei der Reduktion von Rubidiumdioxyd durch Wasserstoff freier Sauerstoff entsteht, haben die Verf. untersucht, ob bei anderen Reduktionen sich auch freier Sauerstoff nachweisen lässt, und haben dies in vielen Fällen gefunden. Darunter sind auch solche Fälle,

in denen die von Erdmann angenommene intermediäre Bildung von Wasserstoffhyperoxyd ausgeschlossen ist. In einzelnen dieser Fälle war die Erhitzung durch die Reaktion Ursache zur Zersetzung der angrenzenden Teile. Die weiter beobachtete Erscheinung, dass in einem indifferenten Gasstrome viel eher Zersetzung beobachtet werden konnte, als ohne diesen, erklärt sich aus den Gesetzen des Teildruckes bei der Dissociation.

Jedenfalls ist, gemäss der Formulierung von van't Hoff (**22**, 647) eine Reduktionsreaktion unter Entwickelung von freiem Sauerstoff nicht als unmöglich oder ungewöhnlich aufzufassen. *W. O.*

---

59. Untersuchungen über die Frage der Umwandlung der Buttersäure in Isobuttersäure von R. Hutzler und V. Meyer (Ber. **30**, 2519—2529. 1897). Von Erlenmeyer war angegeben worden, dass eine zehn Jahre alte Röhre, die eine Lösung in der Kälte gesättigter Lösung von isobuttersaurem Kalk enthielt, nach jeweiligem Erhitzen bis zur Abscheidung diese Reaktion nicht mehr zeigte; bei der Untersuchung wurde gefunden, dass etwa ein Zehntel des Salzes als normales Butyrat vorhanden war. Da ein solcher Übergang sehr auffallend war, und auch von anderer Seite Zweifel erhoben wurden, so hatten gelegentlich einer Besprechung auf der Frankfurter Naturforscherversammlung einige Fachgenossen die eingehendere Untersuchung des Falles übernommen.

Aus den in der vorliegenden Abhandlung mitgeteilten Versuchen geht hervor, dass die von Erlenmeyer zum Nachweis des Normalbutyrats benutzte teilweise Krystallisation nicht zum Ziele führte. Dagegen konnten geringe Mengen Buttersäure neben Isobuttersäure durch Oxydation zu Acetonsäure erkannt werden. Hiernach ergab sich, dass keine solche Umwandlung in einer Röhre nachzuweisen war, welche durch halbjähriges Erhitzen auf 100° die Fähigkeit der Krystallabscheidung verloren hatte. Dagegen konnte erwiesen werden, dass durch die Gegenwart verhältnismässig geringer Mengen Kaliumbutyrat, das durch Einwirkung auf das Glas entsteht, die Fähigkeit, in der Hitze Krystalle auszuscheiden, eine Lösung von Calciumbutyrat genommen werden kann. Es wird als wahrscheinlich angesehen, dass auch in jenem Falle das Glas angegriffen und Alkalibutyrat gebildet worden war. *W. O.*

---

60. Über Homogenität, 2. Abhandl. von C. Viola (Ztschr. f. Kryst. **29**, 1—21. 1897). In Fortsetzung einer früheren Arbeit (**24**, 563) werden die möglichen Arten der Homogenität erörtert, wobei insbesondere die Homogenitäten ersten und zweiten Grades in ihren verschiedenen Möglichkeiten behandelt werden; ebenso werden einige Beispiele vierten Grades entwickelt. Das Ergebnis: eine Homogenität besteht aus einer unendlichen Anzahl kongruenter und paralleler oder parallel orientierter Punktsysteme, zeigt die Verwandtschaft dieser Betrachtungen mit den von Bravais, Frankenheim, Sohncke u. a. entwickelten Raumgittertheorien, nur dass hier auf die Betrachtung einzelner Massenpunkte verzichtet wird, indem diese durch bestimmte Werte irgend welcher Eigenschaften ersetzt werden. *W. O.*

Bücherschau.

Pflanzenphysiologie von W. Pfeffer. 2. völlig umgearbeitete Auflage. Erster Band: **Stoffwechsel.** Leipzig, Wilhelm Engelmann 1897. X + 620 S. Preis geh. M. 20.—; geb. M. 23.—.

Ein Werk, in welchem der Verfasser der „osmotischen Untersuchungen" die allgemeinsten Ergebnisse seiner Wissenschaft darlegt, hat den Anspruch, den Lesern dieser Zeitschrift auch dann angezeigt zu werden, wenn es sich, wie hier in der Vorrede betont wird, ausdrücklich an den physiologisch Geschulten wendet. Denn es ist unzweifelhaft, dass der an Hilfsmitteln so überaus reiche und mannigfaltige Bau der Organismen noch an vielen anderen Stellen dem Naturforscher Einblicke in vorhandene Energien und Vorgänge ermöglicht, die dem niemals zu Gesichte kommen, der seine Forschungen auf die unbelebte Natur allein richtet. Und deshalb bieten die physiologischen Probleme immer wieder auch dem Physikochemiker die mannigfaltigste Anregung, wie ihrerseits unsere Wissenschaft bestimmt ist, den nächsten grossen Fortschritt in der Physiologie der Pflanzen und Tiere zu bewirken.

Der vorliegende erste Band behandelt die Lehre vom Stoffwechsel; der zweite soll die vom Kraftwechsel (oder wohl besser Energiewechsel) bringen. Er umfasst die Kapitel: 1. Einleitung; 2. Morphologisch-physiologische Vorbemerkungen; 3. Quellung und Molekularstruktur; 4. die Mechanik des Stoffaustausches; 5. die Mechanik des Gasaustauches; 6. die Wasserbewegung in der Pflanze; 7. die Nährstoffe der Pflanze; 8. Bau und Betriebsstoffwechsel; 9. Atmung und Gärung; 10. Stoffwanderung.

Unter diesen Kapiteln wird namentlich das vorletzte für die gegenwärtig bevorstehenden Probleme der physikalischen Chemie von Interesse sein. *W. O.*

Reform chemischer und physikalischer Berechnungen von C. J. T. Hanssen. Auf Kosten des Karlsberg-Fonds in deutscher, dänischer und englischer Sprache gedruckt. XVI + 71 S., ohne Jahreszahl. In Kommission bei A. Langen, München. M. 6.—.

Das vorliegende Werk ist in Anlage und Durchführung verfehlt; die vom Verfasser erhoffte Reform in dem dort dargelegten Sinne wird sicher nicht eintreten, und die grosse Mühe, welche auf die Rechnungen verwendet worden ist, muss als verloren bezeichnet werden.

Der Ausgangspunkt der Erörterungen (der keineswegs, wie es in der beigefügten Vorrede eines deutschen Physikprofessors heisst, bisher übersehen worden ist) liegt in der wohlbekannten Abhängigkeit der als 76 cm Quecksilber definierten gewöhnlichen Druckeinheit von der geographischen Breite. Man kann eine Breite bestimmen — der Verf. findet dafür 41° — bei welcher ein cbm Sauerstoff eine gewisse runde Zahl wiegt, nämlich 10/7 kg, und auf diese Breite schlägt er vor, die Druckeinheit von 76 cm Quecksilberhöhe zu beziehen, und die übrigen Konstanten darnach umzurechnen.

Abgesehen, dass die rationelle Druckeinheit durch das absolute System bereits gegeben ist, so dass die Einführung einer neuen, nur wenig verschiedenen, in hohem Grade verwirrend wirken müsste, ist dadurch nichts erhebliches gewonnen, da ja die Dichten aller anderen Gase wie früher durch Dezimalbrüche

dargestellt werden müssen. Hier tritt nun eine andere Seite der Schrift hervor, welche besonders bedenklich genannt werden muss. Der Verf. scheint der Meinung zu sein, dass man physikalische Konstanten mit absoluter Genauigkeit bestimmen könne, und dass diese erreicht ist, wenn die Konstante durch irgend einen Ausdruck in endlichen Zahlen dargestellt wird. So benutzt er für das Atomgewichtsverhältnis $O:H$ unbedenklich den um $^3/_4$ % falschen Wert 16:1, und ebenso finden sich an vielen anderen Stellen mehr oder weniger willkürliche Abrundungen. Dass dadurch dem Schüler ganz falsche Vorstellungen über die Natur physikalischer Zahlengrössen beigebracht werden, braucht hier nicht weiter entwickelt zu werden.

W. O.

Beschreibung der Hauptmethoden, welche bei der Bestimmung der Verbrennungswärme üblich sind, von W. Luginin. 112 Seiten und 4 Tafeln, Berlin, R. Friedländer & Sohn, 1897. Preis M. 10.—.

Die vorliegende Schrift ist bereits bei Gelegenheit ihres ersten Erscheinens in russischer Sprache angezeigt worden (**17,** 576. 1895). Indem bezüglich des Inhaltes der wertvollen Schrift auf jene Mitteilung verwiesen werden mag, soll noch erwähnt werden, dass es sich um eine sehr vollständige Darstellung der sämtlichen in Gebrauch befindlichen Methoden handelt und nicht nur um die vom Verfasser bevorzugten Verfahren. Die sehr eingehende Weise, in welcher namentlich die technische Seite des Gegenstandes behandelt wird, werden das Buch überall dort willkommen erscheinen lassen, wo thermochemische Versuche in dieser Richtung angestellt werden. Gegen die russische Ausgabe ist die vorliegende durch eine eingehende Erörterung der Wärmeeinheit erweitert. Leider hat der Verfasser weder ein Inhaltsverzeichnis, noch ein alphabetisches Register seinem Werke beigegeben, wodurch er dessen Brauchbarkeit im Laboratorium einigermassen eingeschränkt hat. Der Mangel ist so empfindlich, dass der Verfasser hiermit gebeten sei, beide Stücke nachträglich herzustellen, und sie den Besitzern seines Buches dann zur Verfügung zu stellen. *W. O.*

Lehrbuch der Experimentalphysik von A. Wüllner. 5. Aufl. III. Band. **Die Lehre vom Magnetismus und von der Elektrizität.** Leipzig, Teubner 1897. XV + 1414 S. Preis M. 18.—.

Das Interesse der Leser dieser Zeitschrift wird sich bei den wohlbekannten allgemeinen Eigentümlichkeiten des grossen Wüllnerschen Werkes vornehmlich auf den elektrochemischen Teil richten. Hier ist nun zu sagen, dass der Verfasser sich offenbar ernstlich bestrebt hat, den gemachten Fortschritten Rechnung zu tragen, und seinen Lesern einen Einblick in die neu entstandenen wichtigen Gebiete zu vermitteln. Wenn hierbei vieles, was wir für sehr wichtig halten, keine Darstellung findet (so wird z. B. das Verdünnungsgesetz der elektrolytischen Leitfähigkeit nur erwähnt, um es kritisch abzuthun), so kann dies wohl allenfalls durch die didaktische Ökonomie gerechtfertigt werden. Aus ebendemselben Grunde geht es aber heute nicht mehr wohl an, die ganze Lehre vom Galvanismus mit dem Voltaschen „Fundamentalversuch" zu beginnen, und so den Schüler von vornherein an eine Quelle schwerster Irrtümer zu führen. Vielmehr muss didaktisch verlangt werden, dass die Erörterung mit dem allseitig so lehrreichen und prinzipiell so einfachen Daniellschen Element oder einer ähnlichen Anordnung mit über-

sehbarem chemischen Vorgange beginnt. Wie viele unsichere und zweifelhafte Erörterungen lassen sich dann ersparen!

Ob auch die aus den älteren Auflagen gebliebene Trennung der „statischen" Elektrizität von den „galvanischen" Erscheinungen didaktisch haltbar ist, kann ebenfalls billig bezweifelt werden. Indessen weiss der Ref. aus eigener Erfahrung, welche ungeheuren Mühen das Umordnen einer solchen Arbeit, die man früher auf das sorgfältigste systematisch verstrebt und verbunden hat, verursacht, zumal wenn es sich um einen so ausgedehnten Stoff handelt, wie hier.

Betrachtet man indessen die grosse Summe von Arbeit, welche in dem nunmehr in fünfter Auflage erscheinenden Werke steckt, so wird man zu dem Schluss geführt, dass wir dem Verfasser für diese unter allen Umständen dankbar zu sein haben, wenn wir uns auch mehr oder weniger mit einzelnen Seiten der Ausführung im Widerspruche fühlen. *W. O.*

J. C. Poggendorffs biographisch-litterarisches Handwörterbuch zur Geschichte der exakten Wissenschaften. Dritter Band. (1858 bis 1883), herausgegeben von B. W. Feddersen und A. J. von Oettingen. Zwei Abteilungen von 1496 S. Leipzig, J. A. Barth 1898. Preis M. 45.—.

Schon bei Gelegenheit der Anzeige der ersten Lieferungen des vorliegenden Werkes ist darauf hingewiesen worden, in welch hohem Masse sich die Herausgeber den Dank aller in unseren Wissenschaften thätigen Arbeiter durch ihr monumentales Werk erworben haben. Mit einer ganz ungewöhnlichen Schnelligkeit ist die umfassende und mühevolle Arbeit fertiggestellt worden; dass dies nicht auf Kosten der Genauigkeit und Vollständigkeit geschehen ist, davon hat sich der Referent bei seiner vielfachen Benutzung des Werkes ausgiebigst überzeugen können.

Aus äusseren Gründen ist der vorliegende dritte Band bis zum Jahre 1883 geführt worden. Der vierte, welcher die Zeit bis zum Schlusse des Jahrhunderts umfassen wird, ist bereits in Angriff genommen und wird nach menschlicher Voraussicht sicher in angemessener Zeit erscheinen. Für die weitere Bearbeitung der Weltlitteratur wird dann wohl eine internationale Vereinigung wissenschaftlicher Gesellschaften sorgen, die ihre Organisation bereits begonnen hat. Hat man den Herausgebern zur Vollendung dieses ersten Teils ihres Werkes Glück zu wünschen, so darf nicht minder die deutsche Wissenschaft zufrieden sein, dass ihr der Nutzen dieser Arbeit in erster Linie zu gute kommt. *W. O.*

Praktisches Handbuch der Acetylenbeleuchtung und Calciumkarbidfabrikation von G. Pellissier. Autoris. deutsche Ausgabe von A. Ludwig. XVI + 265 S. Berlin, Calvary & Co. 1898. Preis M. 6.—.

Calciumcarbid und Acetylen. Ihr Wesen, ihre Darstellung und Anwendung für die Bedürfnisse der Praxis dargestellt von F. Liebetanz. VI + 274 S. Leipzig, O. Leiner 1898. Preis M. 8.—.

Bei dem wesentlich technischen Inhalt der beiden Werke muss die Titelanzeige genügen. Zu bemerken ist, dass das zweite erhebliche Fehler in der geschichtlichen Einleitung enthält. *W. O.*

V. von Richters Chemie der Kohlenstoffverbindungen oder organische Chemie. 8. Aufl., neu bearbeitet von R. Anschütz. Zweiter Band: **Karbocyklische und heterocyklische Verbindungen** unter Mitwirkung von G. Schroeter. XVI + 704 S. Bonn, Fr. Cohen 1898. Preis M. 13.—.

Mit grosser Pünktlichkeit erscheint, nachdem vor kurzem der erste Teil der neuen Auflage angezeigt worden war (**24**, 571) der zweite und letzte Band der organischen Chemie. Wegen der schnellen Folge der Auflagen hat wesentlich der zweitgenannte Mitarbeiter die Fertigstellung des vorliegenden Bandes entsprechend den Fortschritten der letzten Zeit zu besorgen gehabt.

Das wiederholt ausgesprochene allgemeine Urteil über die Brauchbarkeit des Werkes kann nur wiederholt werden; es umfasst verhältnismässig in geringem Umfange eine sehr bedeutende Summe thatsächlichen Materials. Dies wird beispielsweise aus dem Umstand ersichtlich, dass das Sachregister allein rund 50 Seiten umfasst. Besondere, den Physikochemiker angehende Bemerkungen lassen sich an diesen Teil kaum knüpfen, wenn nicht vielleicht an die übersichtliche Zusammenstellung der Bemühungen um die Aufstellung einer allseitig genügenden Benzolformel, welche bekanntlich bisher zu keinem Resultate geführt haben. *W. O.*

Das optische Drehungsvermögen organischer Substanzen und dessen praktische Anwendungen von H. Landolt, unter Mitwirkung von O. Schönrock, P. Lindner, F. Schütt, L. Berndt, T. Posner. 2. Aufl. XXII + 655 S. Braunschweig, F. Vieweg & Sohn 1898. Preis geb. in Leinw. M. 18.—.

Die ausserordentlich schnelle Entwickelung der allgemeinen Chemie in den letzten Jahrzehnten tritt auch in der zweiten Auflage dieses grundlegenden Werkes durch den etwa verdreifachten Umfang und noch mehr durch die sehr erhebliche Vertiefung und Verallgemeinerung der allgemeinen Beziehungen hervor. Die Wissenschaft hat dem Verfasser Dank zu sagen, dass er sich der grossen Mühe dieser vollständigen Neubearbeitung seines wichtigen Werkes unterzogen hat und uns wieder, wie damals einen vollständigen Überblick über diesen Teil der Chemie gegeben hat.

Im grossen und ganzen ist der Rahmen, in welchen das Material der ersten Auflage gebracht worden war, beibehalten und nur auf Grund der inzwischen erfolgten Fortschritte erweitert worden. Doch sind grosse Abschnitte ganz neu dazu gekommen, so insbesondere die, welche sich auf die Theorie der aktiven Formen mit Bezug auf das asymmetrische Kohlenstoff- und Stickstoffatom beziehen. Ferner ist mit besonderem Dank eine von P. Lindner bearbeitete Darstellung der Technik der Pilzkulturen für Spaltungsversuche zu erwähnen, da derartige Dinge dem „reinen" Chemiker meist fremd zu bleiben pflegen.

Auch der von Schönrock bearbeitete auf die Apparate bezügliche Teil zeigt eine bedeutende Entwickelung gegen früher. Hier hat der Ref. indessen den überaus einfachen und praktischen Halbschatten von Poynting vermisst, der aus einer mit einer Zuckerlösung gefüllten Zelle besteht, in welcher durch eine eingesenkte Glasplatte in einem Teile des Gesichtsfeldes die Drehung um einen bestimmten kleinen Betrag vermindert ist. Die Einrichtung hat den Vorteil, dass man durch die Form dieser Glasplatte jede beliebige Art von Gesichtsfeld, ob zwei- oder drei- oder vierteilig, herzustellen vermag. *W. O.*

The Freezing-Point, Boiling-Point and Conductivity Methods by H. C. Jones. VII + 64 S. Easton, Chemical Publishing Co. 1897.

Das kleine Büchlein enthält eine kurze und auch hinreichend klare Übersicht über die Technik der genannten Methoden, im wesentlichen, wie sie im Laboratorium des Ref. geübt worden sind, doch mit einigen Zusätzen. An die technischen Anweisungen sind kurze theoretische Erörterungen geknüpft, doch fehlt auf S. 6 die Angabe des Prinzips, auf welches sich der Ansatz der Gleichung gründet. Für den unmittelbaren Zweck der Anleitung der Studierenden wird sich das Büchlein wohl eignen. Die Ausstattung ist von der sehr soliden Beschaffenheit, durch welche sich die thätige Verlagshandlung bereits bekannt gemacht hat.

W. O.

Oeuvres scientifiques de L. Lorenz, revues et annotés par H. Valentiner. Bd. I, T. 2, S. 213—529. Kopenhagen, Lahmann & Stage.

Das Erscheinen des Gesamtwerkes von L. Lorenz ist bereits bei Gelegenheit des ersten Teils angezeigt worden (**22**, 288); es genügt also, auf die damaligen Bemerkungen zu verweisen. *W. O.*

Leçons de chimie générale par P. Schützenberger, publiées par O. Boudouard. VII + 586 S. Paris, O. Doin. 1898.

Das Erscheinen des vorliegenden Werkes darf als ein grosser Fortschritt für die Berücksichtigung der neueren Entwickelung der allgemeinen Chemie in Frankreich angesehen werden, denn es ist das erste französische Originalwerk, in welchem die neueren Theorien der Lösung und der elektrolytischen Dissociation in einer Weise dargestellt werden, der einigermassen ihrer Bedeutung entspricht. Allerdings geht es auch hier nicht ohne einen Versuch (S. 328) ab, auf Grund mehr oder weniger zweifelhafter Überlegungen um die freien Ionen herumzukommen; doch wird dadurch der eigentliche Wert der Schlüsse in diesem Kapitel nicht beeinträchtigt, da sie an den Schluss der Darstellung gelegt sind. Leider fehlt allerdings der wichtigste und überzeugendste Teil der Anwendungen der Dissociationstheorie: die Elektrochemie.

Der Verfasser der Leçons ist bekanntlich vor kurzem durch den Tod der Wissenschaft entrissen worden, so dass die Vorlesungen, die er am College de France gehalten hat, erst von seinem Assistenten haben gesammelt und herausgegeben werden können. Beide haben damit der wissenschaftlichen Erziehung ihrer Landsleute einen wichtigen Dienst erwiesen.

Was den Inhalt anlangt, so entspricht er ungefähr dem, was man auch in Deutschland als allgemeine oder physikalische Chemie bezeichnet. Die Darstellung ist lebhaft und klar, wenn auch nicht ganz frei von Fehlern. So ist namentlich S. 6 die Entwickelung der Gasgesetze durch einen groben Fehler in der Formel verunstaltet; das S. 24 unten angegebene Prinzip von Wenzel und Wilhelmy früher, als von Berthelot ausgesprochen worden; ebenso ist die S. 54 gegebene Formel für die Geschwindigkeit einer Reaktion zweiter Ordnung nicht als richtig anzuerkennen. Doch das sind kleine Unebenheiten; im übrigen verdient die Darstellungsweise durch ihre glückliche Mitte zwischen Strenge und Anschaulichkeit alles Lob.

In mehrseitigem Interesse ist demnach dem Werke eine möglichst ausgedehnte Verbreitung zu wünschen. *W. O.*

Fortschritte der Physik im Jahre 1896. 2. Abt. **Physik des Äthers.** XLIX + 820 S. Braunschweig, F. Vieweg & Sohn 1897. Preis M. 30.—.

Die in dem vorliegenden Bande enthaltenen Referate über Optik, Thermik und Elektrik berühren sich an so viel Stellen mit den Aufgaben der allgemeinen Chemie, dass jeder Jünger unserer Wissenschaft das Werk mit Interesse in die Hand nehmen und mit Nutzen gebrauchen wird. Das Bestreben des Herausgebers, möglichst sachgemässe und objektive Referate zu erlangen, ist von gutem Erfolge begleitet gewesen, und wenn auch hier und da die subjektiven Auffassungen der Referenten sich etwas bemerklich machen, so ist die erforderliche Grenze doch gewahrt. Das frühe Erscheinen des Berichtes (Ende 1897) ist wiederum mit besonderem Dank zu erwähnen. *W. O.*

Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie von J. H. van't Hoff. Erstes Heft: Die chemische Dynamik. XI + 252 S. Braunschweig, Vieweg & Sohn, 1898. Preis M. 6.—.

In seiner bekannten klaren und gedankenreichen Weise hat der berühmte Verfasser einen Überblick über die chemische Dynamik gegeben, unter welcher er die Lehre vom chemischen Gleichgewicht ebenso wie die von der Reaktionsgeschwindigkeit versteht. Wie aus dem nicht grossen Umfange der Schrift hervorgeht, hat es sich für ihn nicht sowohl um eine vollständige Darstellung alles dessen gehandelt, was auf dem Gebiete geleistet worden ist, als vielmehr um die Herausarbeitung der experimentellen und theoretischen Hauptpunkte, von deren Verständnis die Herrschaft über das Gebiet abhängig ist.

Bei der nahen Beziehung, in welcher der Verfasser zu der Schriftleitung dieser Zeitschrift steht, wird man ein ausführliches Lob des Werkes an dieser Stelle nicht erwarten; in der That genügt die Anzeige seines Erscheinens, um ihm bei allen Jüngern unserer Wissenschaft das lebhafteste Interesse zu sichern.

W. O.

Geschichte und Theorie der Kälteerzeugung von C. G. von Wirkner. Sammlung gemeinverständlicher wissenschaftlicher Vorträge. 38 S. Hamburg, Verlagsanstalt und Druckerei 1897. M. —.75.

Der Titel des vorliegenden Schriftchens ist irreleitend, indem es zwar sehr dankenswerte Nachweise zur Geschichte der Kälteerzeugung enthält, dagegen so gut wie nichts über deren Theorie. Mit dieser Einschränkung lässt sich die Arbeit loben, zumal sie manche unbekannte oder vergessene Nachricht über den in neuerer Zeit so erfolgreich bearbeiteten Gegenstand bringt. *W. O.*

Rubin und Sapphir von M. Bauer. Sammlung gemeinverständlicher wissenschaftlicher Vorträge. 47 S. Hamburg, Verlagsanstalt und Druckerei 1897. M. —.75.

Eine angenehm zu lesende, allgemein verständliche Zusammenstellung des wissenswerten über die genannten Edelsteine, etwa im Stil eines Aufsatzes für das Konversationslexikon. *W. O.*

Berichtigung.

Band XXV, Seite 73, Zeile 5 lies $\sqrt[x]{k}$ anstatt k.

Druck von Pöschel & Trepte in Leipzig.

ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

UNTER MITWIRKUNG

VON

S. ARRHENIUS IN STOCKHOLM, M. BERTHELOT IN PARIS, J. W. BRÜHL IN HEIDELBERG,
H. LE CHATELIER IN PARIS, C. M. GULDBERG UND P. WAAGE IN CHRISTIANIA,
A. HORSTMANN IN HEIDELBERG, H. LANDOLT IN BERLIN, O. LEHMANN IN KARLSRUHE,
D. MENDELEJEW UND N. MENSCHUTKIN IN ST. PETERSBURG, W. NERNST IN GÖTTINGEN,
L. F. NILSON UND O. PETTERSSON IN STOCKHOLM, L. PFAUNDLER IN GRAZ,
W. RAMSAY IN LONDON, F. M. RAOULT IN GRENOBLE, R. SCHIFF IN MODENA, W. SPRING IN LÜTTICH,
J. THOMSEN IN KOPENHAGEN, T. E. THORPE IN LONDON

SOWIE ANDERER FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

WILH. OSTWALD
PROFESSOR A. D. UNIVERS. ZU LEIPZIG

UND

J. H. VAN'T HOFF
PROFESSOR A. D. UNIVERS. ZU BERLIN

XXV. BAND. 4. HEFT.

MIT 5 FIGUREN IM TEXT.

LEIPZIG
VERLAG VON WILHELM ENGELMANN
1898.

Ausgegeben am [illegible] April 1898.

Inhalt.

Referate:

Bücherschau:

[illegible]

Die Herren Mitarbeiter erhalten 50 Abzüge ihrer Abhandlungen gratis, eine grössere Anzahl auf Wunsch und gegen Erstattung der Herstellungskosten. — Die Manuskripte werden auf einseitig beschriebenen, bezifferten Blättern erbeten, Zeichnungen für etwaige, thunlichst einfach zu haltende Figuren auf besonderen Blättern. Im Interesse der bevorstehenden allgemeinen Katalogisierung der wissenschaftlichen Abhandlungen erscheint es wünschenswert, wenn am Ende jeder Arbeit die wichtigsten Ergebnisse derselben durch den Autor zusammengefasst werden.

Bücher und Abhandlungen, deren Besprechung gewünscht wird, sind portofrei an die Herausgeber zu senden; auch werden die Verfasser von anderweit gedruckten Abhandlungen aus dem Gebiet der physikalischen Chemie um gefällige Einsendung von Separatabdrücken zum Zwecke des Referierens ersucht.

Die geschäftliche Redaktion führt W. Ostwald.*

Die Herausgeber:
Wilh. Ostwald
und
J. H. van't Hoff.

Der Verleger:
Wilhelm Engelmann.

* *Sendungen an den Herausgeber W. Ostwald sind nach Leipzig, Linnéstrasse, physikalisch-chemisches Institut, zu richten.*
